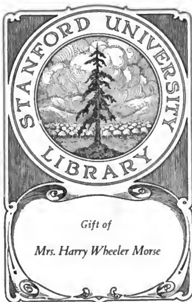


Elektrochemische Zeitschrift.



Berlin W.
Verlag von M. KRAYN.


STANFORD UNIVERSITY
LIBRARY
Gift of
Mrs. Harry Wheeler Morse

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

X. Jahrgang.

1903/1904.



Berlin W. 35.

M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.

Sachregister*).

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



Autorenregister.

Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 1. April 1903.

EINE METHODE ZUR ELEKTROLYTISCHEN GEWINNUNG VON ZINK AUS SEINEN ERZEN.

Von *S. S. Sadtler.*

Vor kurzer Zeit bemühte ich mich bei meinen Versuchen über elektrolytischen Niederschlag von Zink aus Zinksulfat bei Anwesenheit von Schwefelsäure, ein Verfahren zu finden, nach dem man Zink gleichförmiger als bisher niederschlagen könnte, vor allem auch frei von durch adhärierende Gase hervorgerufenen Hohlräumen und ebenso mit geringerem Stromverbrauch.

Ich hielt mir dabei die Elektrolyse der Doppelsalze gewisser Metalle gegenwärtig, wie Gold, Silber und Nickel, im Vergleich mit der Elektrolyse der einfachen Salze. In solchen Fällen geht das elektropositivere Metall von selbst nach der Kathode, während der Rest des Moleküls nach der Anode wandert. Abgesehen hiervon ist die ganze Reaktion rein chemisch und rührt die Fallung der Schwermetalle von der Wirkung des Kathions auf ein unverändertes Molekül des Doppelsalzes her.

Um ein Doppelsalz von Zink darzustellen, dachte ich an die Bildung einer zinksauren Alkaliverbindung. Eine solche wird gebildet durch Einwirkung eines Alkalihydrats auf Zinkhydroxyd. Um diese Reaktion in praktischer Art auszuführen, dachte ich an viererlei vorbereitende Reaktionen. Die erste bestand im Ausgehen vom Metall, d. h. entweder in der Einwirkung des Alkalis auf das Metall selbst mit Entwicklung von Wasserstoff oder gleichzeitiger Oxydation von Zink und Wasserstoff.

Den ersten Weg betrat ich nicht, weil das Zink sehr fein verteilt sein oder die Lösung erwärmt werden muss, wenn eine nennenswerte Reaktion überhaupt stattfinden soll. Um dem Alkali bei der Herstellung einer Zinklösung nachzuhelfen, ging ich eine Liste der Oxydationsmittel durch, welche bei einer Alkalilösung in Betracht kommen. Das einzig zweckdienliche, das eine industrielle Verwertung zulässt, den Metallniederschlag nicht verhindert und nach Art eines Kreisprozesses wirkt, war unterchlorigsaures oder unterbromigsaures Alkali.

Die dritte Reaktion oder Reaktionsreihe bestand in der Behandlung eines Zinksalzes mit einem alkalischen Oxydationsmittel wie das unterchlorigsaure Salz; als Zinksalz kam hierbei ganz besonders das natürliche Zinksulfid in Betracht.

Hier substituiert das Oxydationsmittel Sauerstoff an Stelle des Schwefels des Erzes; der Schwefel wird ausgeschieden und zinksaures Alkali gebildet.

Die vierte Reaktion bestand darin, dass man das Hypochlorid auf die mit dem Zink verbundenen Elemente, die nicht auf ihrer höchsten Oxydationsstufe stehen, einwirken

liess. Die Lösung oxydiert dieselben, löst so die Verbindung und gestattet dem freiwerdenden Zinkoxyd in statu nascendi, sich in der Aetzlauge aufzulösen.

Ich will nunmehr kurz von den drei letzten Klassen von Reaktionen und einigen Anwendungen sprechen, für die sie sich als nützlich erweisen dürften.

Die Einwirkung des Alkalihypochlorids auf metallisches Zink lässt sich, wie ich festgestellt habe, gleichfalls auf Zinn anwenden, und wenn man Ammoniak als Alkali benutzt, auch auf Kupfer.

Kurz gesagt können durch diese Reaktion Metalle, deren Oxyde im nascierenden Zustande in Alkalilauge löslich sind, von solchen getrennt werden, deren Oxyde unlöslich sind; so können Zink, Kadmium, Silber, Chrom und, in gewissen Fällen, Antimon und Kupfer von Eisen, Nickel, Blei, Mangan, Kobalt und Gold abgetrennt werden und kann man die Trennung des Goldes von den andern eben erwähnten Metallen bewirken.

Ich dachte zuerst an Weissblechabfälle und galvanisiertes Eisen; es gelang mir auch, das Zinn und Zink abzulaugen und das Eisen unbeeinflusst zu lassen.

Bei dieser Operation hat man mit zwei Schwierigkeiten zu kämpfen; die erste liegt in dem Umstande, dass das Hypochlorid auf elektrischem Wege nicht so stark herzustellen ist, wie es wünschenswert wäre, um genügend Metall in die Lösung zu bekommen, so dass es in gut regulinischer Form niedergeschlagen werden könnte. Dies kann jedoch entweder erreicht werden, indem man den Anodenraum oder die Anodenräume so einrichtet, dass die starke Laugenlösung in den Raum langsam einfliesst, so wie dies zur Bildung von Hypochlorid mit dem nascierenden Chlor nötig ist, oder indem man die Lösung zuerst mit dem Metall beschickt und bei jedem Kreisprozess nur eine gewisse Menge abscheidet, die sofort von dem Metall im Laugengefäss wieder aufgenommen wird. Die andere Schwierigkeit liegt in der Verhinderung der Bildung von Sauerstoff, was nutzlosen Stromverlust verursachen würde. Dies wird am besten dadurch vermieden, dass man in der Lösung einen guten Ueberschuss an Natriumchlorid behält, sodass ein grösserer Ueberschuss von Natronlauge vermieden wird; auch glaube ich, dass grössere Stromdichte die Bildung von Hypochlorid unterstützt.

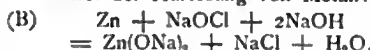
Die in Betracht kommenden Reaktionen sind:

Bei der Bildung von Hypochlorid:



(A) $2NaOH + 2Cl = NaOCl + NaCl + H_2O$.

Bei der Auflösung von Metall:

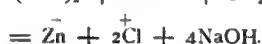


(B) $Zn + NaOCl + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + NaCl + H_2O$.

Bei der Elektrolyse:



(C) $Zn(ONa)_2 + 2NaCl + 2H_2O$



$= \overset{-}{Zn} + 2\overset{+}{Cl} + 4NaOH$.

Das bei dieser Reaktion freiwerdende Chlor bildet nach (A) Hypochlorid, und das nach (A) und (B) gebildete NaCl liefert Cl nach (C) und wird bei dieser Reaktion von einem Teil des NaOH absorbiert.

Die Reaktionen, welche bei der Einwirkung einer derartigen Lösung auf Sulfiderze in Frage kommen, sind dieselben wie bei der Einwirkung auf die Metalle selbst, mit der alleinigen Ausnahme, dass sich Schwefel abscheidet und in freiem Zustande niedergeschlagen wird. Um jedoch in genügendem Masse zu wirken, muss das Erz sehr fein sein; wenn man gute quantitative Ergebnisse haben wollte, müsste es in einer Kugelmühle gepulvert und durch Blasen sortiert werden. Denn wenn kein Ueberschuss an Sulfid zur Reaktion vorhanden ist, wird nicht nur das Metall, sondern auch der Schwefel bald unter Bildung von Sulfat aufgelöst.

Bei diesem Prozess würde der Kreislauf im Uebergang der elektrolytisch oder chemisch gebildeten Hypochloridlösung in die das gepulverte Erz enthaltenden Laugenströge bestehen. Die Lösung würde am billigsten durch Salzelektrolyse zu erhalten sein; wenn man aber die oben kurz erwähnte Methode wählt, bei der eine konzentrierte Lösung von Hypochlorid zur Anwendung kommt, so schickt man Chlorgas in konzentrierte Natronlauge (etwa 40 Prozent Stärke), bis die Hälfte der Lauge aufgebraucht ist. Auf diese Weise stellt man eine 37prozentige Hypochloridlösung dar. Nach Einwirkung auf das Erz geht die Lösung in Setztröge, wo der Schwefel abgeschieden wird, von dort nach den Kathodenräumen, dann nach der Anodenseite der Scheidewand, von wo aus sie nach dem Erz zurückgeht, womit der Kreislauf vollendet ist.

Bei einem Strome von ungefähr 50 Ampères pro Quadratmeter würde die Spannung sehr angenähert 2,5 Volt betragen, einschliesslich des Potentialfalles (infolge der Scheidewand). Die Scheidewand, die für diese Lösung am geeignetsten zu sein scheint, ist eine solche aus präpariertem Aluminiumsilikat.

Was die andere Anwendung dieser Fundamentalreaktion anbelangt, so möchte ich die Einwirkung von Hypochlorid auf ein komplexes Mineral erwähnen, bei dem das Metall, das man in Lösung wünscht, bereits in der Gestalt eines Oxydes vorhanden ist, wie z. B. Franklinit. Diese Reaktion habe ich mit Erfolg beim Auslaugen von Zink benutzt. Die Wirkung scheint im Einwirken des Oxydationsmittels auf die Protoxyde von Eisen und Mangan zu bestehen; die Verbindung wird gelöst, das Zinkoxyd wird frei und löst sich sogleich in der Natronlauge auf. Hier kann der Verbrauch von Oxydationskraft des Stromes im Verhältnis zu der gelösten Zinkmenge klein sein, die von den Mischungsverhältnissen der niedrigeren Oxyde des Eisens und Mangans abhängt.

Ich habe soeben den Umstand berührt, dass Gold und Silber durch diese Methode getrennt werden können, und zwar können sie nicht nur von Blei, sondern auch von einander getrennt werden. Diese Phase meines Verfahrens ist vom kommerziellen Standpunkte aus am hoffnungsvollsten, da sie zu gewinnbringender Ausnutzung die weitesten Möglichkeiten bietet. Ich habe von der Gewinnung des Zinks im Besonderen gesprochen, weil ich in diesem Zusammenhange zum ersten Male an diese Reaktion gedacht habe. Eine ganze Anzahl von Verfahren, wie z. B. das von Ashcroft und Hoepfner, sind vorgeschlagen worden, haben jedoch, soweit mir bekannt, keinen Erfolg gezeitigt, vor allem infolge der Schwierigkeiten einer Elektrolyse in saueren Lösungen, der Auflösung und Ausfällung von Kieselsäure und der damit verbundenen Mühe. Ich habe immer geglaubt und halte auch heute daran fest, dass man gute Erfolge mit der elektrolytischen Gewinnung des Zinks mit grösserer Wahrscheinlichkeit wird durch Anwendung von alkalischen Lösungen erzielen können.

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch.*

Ozon ist bekanntlich jene Modifikation des Sauerstoffs, welche auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften auf den verschiedensten Gebieten der Technik, Industrie, Desinfektion und Medizin Verwendung gefunden hat und noch in immer steigendem Masse findet. Es dürfte daher von Interesse sein, die Entwickelung der Ozonerzeugung im Grossen zu verfolgen. Dieser Aufgabe sollen die folgenden Zeilen dienen, um so einen Ueberblick über die Bestrebungen zu gewinnen, welche alle die möglichste Vervollkommnung der Ozondarstellung zum Endziel haben.

Für die Erzeugung des Ozons im Grossen kommt lediglich der elektrische Weg in Frage, eine Thatsache, die bereits vor etwa einem halben Jahrhundert festgestellt wurde.

Von der Entdeckung Schönbeins im Jahre 1840 an, welcher das Auftreten einer durch besonderen Geruch ausgezeichneten Substanz bei der Elektrolyse des Wassers feststellte und dieser Substanz den Namen Ozon beilegte, bis zu den unter Beobachtung aller erforderlichen Kautelen durchgeführten Ozonerzeugungsverfahren der Neuzeit ist ein ziemlich langer Weg.

Die Natur, Eigenschaften und Darstellung des Ozons bildeten nach der Publizierung der Schönbein'schen Entdeckung Jahre lang den Gegenstand eingehender Studien und Diskussionen. Die ersten, die hierbei herausfanden, dass Ozon sich durch Elektrolysierung von Sauerstoff in Rohren ohne Zuhilfenahme von Drähten herstellen lässt, waren Becquerel und Fremy (1851). Andrews erklärte sodann 1855 das Ozon als eine allotrope Modifikation des Sauerstoffs, eine Erkenntnis, die alle nach ihm auf diesem Gebiete thätigen Forscher bestätigten.

Im Jahre 1857 konstruierte nun Werner Siemens einen Apparat, der nicht nur für die noch heute im grossen Massstabe verwendeten Siemensröhren, sondern überhaupt für fast alle später konstruierten Ozonisatoren grundlegend gewesen ist.

Dieser Apparat[1]) besteht aus zwei aus sehr dünnem Glas hergestellten und derartig in einander geschobenen Röhren, dass ein geringer ringförmiger Zwischenraum zwischen ihnen verbleibt, durch welchen die Luft oder der zu ozonisierende Sauerstoff strömt. Sowohl die Innenseite des inneren als auch die Aussenseite des äusseren Rohres ist mit

[1]) Vergl. Andreoli, Ozone. London (1893) S. 5.

einer dünnen Zinnfolienbelegung versehen und beide Belegungen mit den Polen einer Wagner'schen Induktionsspule verbunden. Auf diese Weise werden dunkle elektrische Entladungen in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Belegungen erzeugt, unter deren Einwirkung das durchströmende Gas in Ozon übergeführt wird. Beistehende Figur 1 veranschaulicht den soeben beschriebenen Apparat. Diese Vor-



Fig. 1.

richtung wurde erst mehrere Jahrzehnte später in verschiedener Hinsicht verbessert, welche Verbesserungen den Gegenstand des D. R. Pat. No. 59565 (Englisches Patent No. 8929 v. J. 1891 und schweizerisches Patent No. 3743) bilden.

Es handelt sich hierbei um Neuerungen, welche folgende 3 Punkte betreffen: die elektrische Schaltung, die Natur der dielektrischen Schichten und die Konstruktion der Röhren.

Da die bisherige oben angedeutete Schaltung, welche darin bestand, dass zwischen zwei Belegungen von entgegengesetzter elektrischer Ladung eine oder zwei dielektrische Schichten und die zu ozonisierende Gasschicht gestellt wurden, bei einer cylinderförmigen Gestalt der Ozonröhre die Herstellung einer leitenden Verbindung von der inneren Belegung nach aussen erforderlich machte, was zu Uebelständen, namentlich Isolationsfehlern Veranlassung gab, so ging man zu folgender Schaltung über. Es wurden beide Belegungen aussen oder auf dieselbe Seite der dielektrischen Schicht gelegt. Der infolgedessen nötig werdende dritte leitende Körper lag dann auf der anderen Seite der elektrischen Schicht, war isoliert und ohne Verbindung mit den Belegungen. Ferner wurden als dielektrische Körper ausser den bisher verwendeten (Glas und Glimmer) alle möglichen anderen nicht leitenden Substanzen wie Porzellan, Thon, Gelatine, Emaille, mit Isolationsmasse getränktes Holz und Papier, Papiermaché, Celluloid, Guttapercha, Gummi, Horngummi u. s. w. in Vorschlag gebracht.

Bei denjenigen der genannten Stoffe, welche durch Ozon angegriffen werden, sollte als Schutz eine Paraffinschicht Verwendung finden. Die als neu in dem genannten Patente angeführte Konstruktion der Röhren besteht im wesentlichen in folgendem: In ein Metallrohr (vergl. Fig. 2 und 3) m,

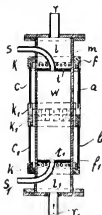


Fig. 2.

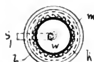


Fig. 3.

dessen äussere Oberfläche mit einem schwer oxydierbaren Ueberzug (z. B. Zinn) versehen ist, sind zwei Metallscheiben eingelötet und über bezw. unter denselben ist je eine Reihe Löcher f f angeordnet, während das Rohr oben und unten durch Scheiben verschlossen und mit den Rohrstutzen r r_1 versehen ist. Horngummiringe k k_1, die Nuten haben, umschliessen das Metallrohr und in die erwähnten Nuten wird zwischen je zwei Horngummiringe ein zylindrischer Mantel aus dielektrischem Material c c_1 ein-

gelegt, an dessen Aussenseite sich eine metallische Belegung a b befindet.

Das gesamte Gerüst aus Gummiringen und Mänteln aus dielektrischem Stoff umschliesst das Metallrohr dicht.

Die Luft oder der zu ozonisierende Sauerstoff wird bei r in die Luftkammer l eingeleitet, tritt durch die Oeffnungen f in den Mantelraum, verlässt ihn durch die Oeffnungen f^1, strömt in die Kammer l_1 ein und endlich ozonisiert aus r_1 aus. In den zwischen den Scheiben t und t^1 befindlichen Raum kann mittels des Rohres s Kühlwasser geleitet und daraus durch s_1 abgeführt werden.

Rohr m wird sodann z. B. mit dem einen Pol einer Elektrizitätsquelle verbunden und die äusseren Belegungen a b mit dem anderen Pol in Verbindung gebracht. Die elektrischen Ströme verfolgen dann die durch die punktierten Linien angedeuteten Richtungen. Selbstverständlich können auch Schaltungen der oben beschriebenen Art in diesem Apparat zur Anwendung gelangen.

Derartig konstruierte Apparate werden nun in mehr oder weniger grosser Anzahl zu einem System vereinigt, um auf diese Weise eine grössere Menge Ozon gleichzeitig erzeugen zu können. Fig. 4[1]) ver-

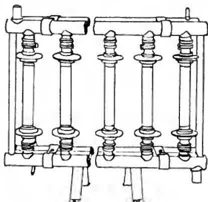


Fig. 4.

anschaulicht z. B. eine Vereinigung zehn solcher Siemensröhren, die auf einem Paar paralleler Rohre angeordnet sind, deren eines die Zuführung von Luft, das andere dagegen die Zuleitung des zur Kühlung erforderlichen Wassers gestattet.

In welcher Weise die modernsten Systeme, welche mit den Siemensröhren ausgestattet sind, von der Firma **Siemens & Halske** montiert werden, ist aus der Patentschrift No. 133759 zu ersehen (vergl. Fig. 5). Hier sind mehrere solcher Röhren

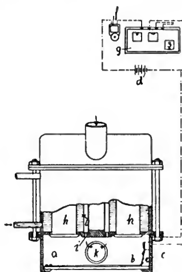


Fig. 5.

in einem Behälter vereinigt, der von Kühlwasser durchströmt wird. Bei dieser Anordnung ist nun die im Folgenden erläuterte den Betrieb der ganzen Anlage sichernde Vorkehrung getroffen. Da es beim Betriebe solcher durch kontinuierlich zu- und abgeführtes Wasser gekühlter Systeme vorkommen kann, dass das Wasser infolge der Beschädigung einer Ozonröhre einen Weg in den Sammelraum für das ozonisierte Gasgemisch findet, von wo aus es bei einer gewissen Ansammlung auch in das in diesem Raume mündende Ableitungsrohr für die Gase eintreten und damit auch den Betrieb der übrigen noch unversehrt gebliebenen Apparate der Anlage gefährden würde, so ist in dem Sammelraum eines jeden derartigen Ozonisators eine ein Signal gebende Einrichtung vorgesehen, die beim Eintreten von Wasser in diesem Raum selbstthätig funktioniert. Am Boden des unteren Gasraumes a des Ozonapparates ist zu diesem Zwecke ein Papierstreifen b horizontal ausgespannt, der in unversehrtem Zustand bei c einen Federkontakt geöffnet hält. An beide Teile dieses Kontaktes ist eine aus einer Batterie d, einem Wecker f und einem

[1]) Vergl. **Andreoli**, Ozone. S. 35.

Tableau g bestehende Signalanlage angeschlossen.

Tritt nun Wasser infolge des Durchschlagenwerdens der äusseren Rohrwand einer Röhre h z. B. bei l durch die Oeffnung i in den Raum a, so wird der Papierstreifen davon durchnässt, aufgeweicht und zerreisst schliesslich; der Stromkeis wird demzufolge bei c geschlossen und das Ertönen des Läutewerkes meldet die Beschädigung des Apparates, wobei die an den Tableau herabfallende Klappe den letzteren bezeichnet. Dieser Apparat kann dann sofort ausser Betrieb gesetzt werden, ehe noch Wasser in das Ableitungsrohr k überfliesst. Wie aus der genannten Patentschrift hervorgeht, besteht eine moderne Ozonanlage aus einer Anzahl je eine Vereinigung mehrerer Siemensröhren umfassender Ozonapparate, die durch Rohre mit einander verbunden sind.

Eine weitere Ausführung der Ozonapparate genannter Firma, in denen mehrere Siemensröhren vereinigt sind, ist aus der österreichischen Patentschrift No. 6687 bekannt geworden.

Dieser Apparat soll allen Ansprüchen bezüglich seines Wirkungsgrades und seiner Betriebssicherheit gerecht werden. Seine Einrichtung ist folgende (Fig. 6).

Eine grössere Anzahl von Röhren der Siemenstype ist in einem Behälter b mittels zweier Querwände c so eingebaut, dass die Ozonröhren den mittleren der durch die genannten Querwände gebildeten drei Räume durchlaufen. Die Rohren selbst bestehen im wesentlichen aus den Röhren a und g, die aus geeignetem Material hergestellt, auf ihren einander zugekehrten Seiten belegt sind und die Elektroden bilden.

Die zu ozonisierende Luft bezw. der Sauerstoff tritt in das Rohr h, aus diesem in den Vorraum d des Behälters b und von dort durch die Bohrungen i der oberen Abschlussklappe zwischen die Röhrenelektroden. Hier wird der Sauerstoff unter der Einwirkung der dunklen Entladungen in Ozon übergeführt, welches die Röhren durch die Oeffnungen j der unteren Abschlussklappe verlässt und in den Sammelraum f gelangt, wo es mit den den anderen Röhren entströmenden Gasgemischen zusammentrifft. Hier findet sodann eine innige Mischung der Gase statt, sodass selbst, wenn eine der Ozonröhren weniger wirksam ist oder ganz versagt, immer noch ein gleichmässig ozonisiertes Gasgemenge den Behälter durch Rohr k verlässt. Ausserdem wird aber infolge der Anordnung der Sammelräume d und f eine gleichmässige Zu- und Ableitung der Gase zu und von allen Röhren gewährleistet, sodass sie sämtlich zur Ozonisierung herangezogen werden.

In dem beschriebenen Apparate ist die Kühlung insofern doppelt, als von aussen durch Wasser und von innen durch Luft gekühlt wird. Das Kühlwasser befindet sich in dem mittleren Raum e des Behälters b, sodass alle Ozonröhren gleichmässig umspült werden. l und m dienen zur Zu- und Abführung des Kühlwassers. Die Kühlluft wird durch Rohre o zu- und abgeleitet, welche Rohre in das gemeinsame Verbindungsgehäuse p münden, von wo aus Leitungen q nach aussen gehen. Die Kühlluft durchstreicht also die Ozonröhren in Richtung der Pfeile entgegengesetzt der zu ozonisierenden Luft.

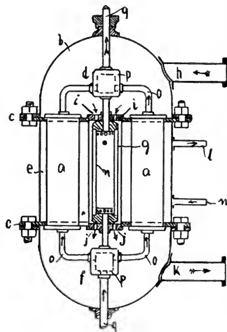


Fig. 6.

(Fortsetzung folgt.)

DER EDISON-AKKUMULATOR.

Augenblicklich beschäftigt sich aus Anlass der New-Yorker Automobilausstellung die amerikanische Fachpresse lebhaft mit dem bei dieser Gelegenheit vorgeführten Edison-Akkumulator. Wir wollen im folgenden denselben kurz beschreiben.

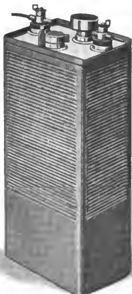


Fig. 7. Edison-Akkumulator. Aeussere Ansicht.

Zunächst ist zu erwähnen, dass das Gefäss aus Stahlblech besteht, das zur Erhöhung seiner Festigkeit auf zwei Dritteln seiner Höhe gewellt ist. Die Platten passen gerade in diesen Behälter hinein und drücken mit ihren Vertikalkanten gegen Rahmen aus Hartgummi, die zu ihrer Aufnahme mit in geeigneten Abständen angebrachten Furchen versehen sind. Sie ruhen auf vier gerillten Hartgummileisten auf und sind durch Hartgummistreifen von einander getrennt. Auf der Figur sind alle Hartgummiteile schwarz markiert und daher leicht zu erkennen.

Die Platten selbst bestehen aus sehr dünnen Stahlblechrahmen, in deren »Fenster« Briketts aus Eisen und Graphit oder Nickel und Graphit (je nachdem die Platte positiv oder negativ ist) hydraulisch eingepresst sind, die in perforierten Stahlblechkästen angebracht sind. Die Positivplatten sind sämtlich innerhalb der Zelle mit einander und mit der positiven Endklemme verbunden, welche letztere durch eine im Batteriedeckel angebrachte Isolierbüchse hindurchgeht. In ähnlicher Weise stehen die Negativplatten mit einander und mit der negativen Endklemme in Verbindung.

Im Batteriedeckel sind noch zwei weitere Oeffnungen angebracht, von denen die eine zum Füllen, die andere zum Entweichen der Gase dient. Das Gasventil ist mit einer pilzförmigen Kappe versehen, welche die

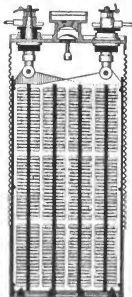


Fig. 8. Edison-Akkumulator. Durchschnitt.

beiden Kanäle, durch welche Gas entweicht, im Falle des Umkippens schliesst und jedes Austreten von Flüssigkeit wirksam verhindert. Die feine Drahtgaze, welche die äussere Oeffnung des Gasventils bedeckt, verhindert — nach dem Prinzip der Davy'schen Sicherheitslampe — ein Hineinschlagen der Flamme, wenn aussen an der Batterie die Abgase sich entzünden sollten. Der Rand des Deckels ist an dem Gefäss so fest auf-

gepasst, dass diese flüssigkeits- und gasdicht verschlossen ist.

Die ausgestellten Edisonakkumulatoren besassen eine Kapazität von 200 Wattstunden und waren imstande, bei normaler Entladungsspannung (1,3 Volt pro Zelle) 160 Ampèrestunden zu liefern. Die Zellen können angeblich, ohne Schaden zu nehmen, vollständig, bis die elektromotorische Kraft Null ist, entladen werden; gewöhnlich lässt man die Spannung allerdings nicht tiefer als auf 0,75 Volt pro Zelle heruntergehen. Bei gewöhnlichen Bleiakkumulatoren, die unter normalen Bedingungen 2 bezw. 1,8 Volt pro Zelle geben, treibt man die Entladung höchstens bis auf 1,2 Volt. Jeder Akkumulator besitzt 24 Platten mit den Dimensionen 24 × 12 cm und einer Dicke von 2,5 mm.

Die Akkumulatoren sollen sich bei Automobilversuchen auf schlechten Strassen und bei starker Ueberbeanspruchung ausgezeichnet bewährt haben. So unterschied sich eine Platte, die aus einer Batterie entnommen war, mit der ein Wagen eine 4960 km lange Fahrt zurückgelegt hatte, nur durch leicht gelbliche Färbung von einer neuen, ungebrauchten. Die Platten können ohne Beschädigung mit einem Entladestrom von 200 Amp. entladen werden. Augenblicklich werden in New-York noch weitere Versuche an Lastwagen angestellt; wenn auch diese günstig ausfallen, dürften die Akkumulatoren, und zwar noch in diesem Frühjahr, auf den Markt gebracht werden.

Erwähnenswert ist noch, dass an der Füllvorrichtung ein Trichter mit Schwimmer angebracht ist, an dem man den augenblicklichen Flüssigkeitsstand ablesen kann.

A. G.

(Eine ausführliche Darstellung der Affaire Jungner-Edison werden wir im nächsten Hefte bringen. D. Red.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger.* (Schluss.)

Alkali-Industrie.

Von besonderer Bedeutung für die theoretische Erkenntnis der Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse sind die vielen Untersuchungen, die F. Foerster im Verein mit seinen Schülern seit geraumer Zeit veröffentlicht hat. Mit E. Müller[173]) stellte er die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten- und chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten sowie die Umstände fest, welche dieselben verändern können. Eine umfangreiche Arbeit über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenelektroden hat L. Sproesser[174]) veröffentlicht. Den Einfluss von platinierten Platinelektroden bei der Elektrolyse von Alkalichloriden behandelt ein von Foerster auf der 9. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft gehaltener Vortrag[175]). Mit E. Müller studierte F. Foerster das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse[176]). Das Amalgamverfahren hat F. Glaser[177]) einer wissenschaftlichen Durcharbeitung unterzogen. Ueber das neue Glockenverfahren der Alkalichloridelektrolyse, wodurch Diaphragmen vermieden werden, hat G. Adolph[178]) wertvolle Beiträge geliefert. E. Seibert[179]) schildert die Apparate und Arbeitsweisen, welche zur Herstellung von Aetzalkalien auf elektrochemischem Wege in Verwendung stehen. Eine Veröffentlichung von Weightman[180]) behandelt die für die elektrolytischen Alkaliprozesse verwendeten Anoden aus den verschiedensten Materialien. A. Brochet bespricht in einer grösseren Abhandlung die für die industrielle Darstellung der Hypochlorite verwendeten Apparate von Hermite, Kellner, Haas & Oettel mit Angaben von Nutzeffekten und Gestehungspreisen[181]). Neue Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung der Soda und des Chlors stellt J. Hobart[182]) auf.

Eine für die Alkaliindustrie wichtige Untersuchung über die Löslichkeit von Chlor-

173) Zts. f. E. VIII, 8.
174) Zts. f. E. VII, 971.
175) Zts. f. E. VIII, 515.
176) Zts. f. E. VIII, 633.
177) Zts. f. E. VIII, 552.
178) Zts. f. E. VII, 581.
179) Diese Zeitschr. VIII, 167.
180) The Engin. and Mining Journ. 1900. 127. Diese Zeitschr. VII, 206.
181) Diese Zeitschr. VII, 263.
182) Diese Zeitschr. VIII. 173.

alkalien und Aetzalkalien verdanken wir F. Winteler[183]). Das Rhodin'sche Verfahren der Darstellung von Aetzalkalien mittelst Quecksilberkathoden schildert ein Artikel in dieser Zeitschrift IX, 4. Eine Uebersicht über neuere Modifikationen von elektrolytischen Zellen mit Quecksilberelektroden bringt El. World and Engineer 50, 248[184]), worin die von Kynaston, Kelly, Anderson und Rhodin besprochen sind. Ueber eine Reihe von Apparaten zur Gewinnung von Aetznatron unter Anwendung einer der bekannten Hargreaves'schen Diaphragmenelektrode ähnlichen Einrichtung verbreitet sich C. P. Townsend[185]). Der von der Fabrik für elektrische Bleichapparate in Pfronten hergestellte sehr kompendiöse Apparat ist in dieser Zeitschrift IX, 142 beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der elektrischen Bleichapparate System Haas und Oettel, sowie die damit erhaltenen Resultate veröffentlicht F. Oettel[186]). Gegen einige Ausführungen Oettels wendet sich V. Engelhardt[187]), worauf F. Oettel Gegenerklärungen bringt[188]). Eine Beschreibung der Electrolytic Alcali Company Middlewich bringt H. Borns[189]).

Von neueren Verfahren sind folgende zu nennen:

H. A. Cohn und E. Geisenberger (D. R. P. 121932)[190]) scheiden das bei der Elektrolyse von Alkalichloriden entstehende Aetzalkali durch starke Abkühlung in fester Form kontinuierlich ab. Um die bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen an der Anode entstehenden Sauerstoffverbindungen des Chlors zu zerstören, wird nach dem Verfahren der Societé anonyme suisse de l'Industrie électrochimique Volta Salzsäure, welche man durch Verbrennen eines Teils des Chlors mit Wasserstoff herstellt, in die Anodenkammer eingeleitet (D. R. P. 116411)[191]). H. Müller versetzt die Quecksilberkathode zur Vermeidung der Uebersättigung mit Alkalimetall an ihrer Oberfläche durch einen Pressluftstrom in Zirkulation (D. R. P. 113603)[192]). Bei dem Elektrolysierapparat von Eycken, Leroy und Moritz (D. R. P. 114391) sind die Elektroden sehr nahe beisammen, so dass der Elektrolyt in ganz dünner Schicht zwischen denselben hindurchfliessen muss. E. Franke[193]) empfiehlt die bekannte Nernst'sche Methode der Darstellung von Natriumamalgam vermittelst eines fliessenden Quecksilberstrahles zur industriellen Gewinnung von Alkali und Chlor. Bei dem Apparat von Kynaston (D. R. P. 126317) wird durch die Anordnung von zwischen die Anoden geschalteten mit Quecksilber gefüllten Platten eine günstige Vergrösserung der Kathodenfläche erzielt. Ch. E. Acker (D. R. P. 117358)[194]) stellt Aetznatron durch feuerflüssige Elektrolyse von Natriumchlorid mit zirkulierender Bleikathode her. Eine sehr eingehende Schilderung dieses Verfahrens bringt diese Zeitschr. VIII, 142. M. Haas und F. Oettel (D. R. P. 114739)[195]) haben an ihren Apparaten zur Gewinnung von Bleichlauge die Einrichtung getroffen, dass der auftretende Wasserstoff eine rapide Zirkulation der Flüssigkeit bewirkt. Das Verfahren von Gibbs (American Pat. 665426 und 665427) zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten benutzt diaphragmenlose Zellen mit sehr nahe bei einander stehenden Elektroden, an denen die zu elektrolysierende Lösung in raschem Strome vorbeigeführt wird. Die Stromdichte wird so hoch gewählt, dass sich die Temperatur auf 40 bis 60° hält (46 Amp. pro qdm), während man die Anreicherung an Chlorat nur bis zu 3% treibt, um die Stromausbeute zu erhöhen.

Pyroelektrochemie.

Durch die Anwendung des elektrischen Stromes hat die Chemie der hohen Temperaturen schon manche wertvolle Bereicherung erfahren, und fortgesetzt ist man bemüht, das so bequeme und mächtige Hilfsmittel zu immer neuen Prozessen auszunützen. Immer wieder vermehrt sich die Anzahl der Schmelzöfenkonstruktionen und der chemischen Verbindungen, welche durch elektrische Hitze gewonnen werden.

Von den elektrischen Schmelzöfen ist folgendes zu erwähnen. Der Ofen von O. Vogel (D. R. P. 120831)[196]) enthält mehrere Lagen übereinander befindlicher rostartig angeordneter band- oder stabförmiger Erhitzungswiderstände, um so das durchfallende Schmelzgut sicher zur vollständigen Schmelzung zu bringen. Bei dem elektrischen Schmelzofen der E. A. G. vorm. Schuckert & Cie.

183) Zts. f. E. VII, 360.
184) Diese Zeitschr. IX, 13.
185) El. World and Engin. 1902 16, diese Zeitschr. IX, 176.
186) Zts. f. E. VII, 315.
187) Zts. f. E. VII, 390.
188) Zts. f. E. VII, 449.
189) Zts. f. E. VIII, 213.
190) Diese Zeitschr. VIII, 285.
191) Diese Zeitschr. VIII, 235.
192) Diese Zeitschr. VIII, 46.
193) Amr. Electrician 13, 104.
194) Diese Zeitschr. VIII, 189.
195) Diese Zeitschr. VIII, 110.
196) Diese Zeitschr. VIII, 209.

(D. R. P. 119464)[197] sind zwischen die Elektroden eine Anzahl von Kohlenblöcken eingeschaltet, so dass die Schmelzprozesse an einer grösseren Anzahl von Stellen gleichzeitig erfolgen können. Bei einem weiteren Ofen (D. R. P. 119541 a. a. O.) sind zu gleichem Zwecke eine Reihe übereinanderliegender Trichter aus Kohle angebracht. Einen Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden, hat sich Ch. A. Keller (D. R. P. 122271)[198] patentieren lassen. Einen elektrischen Ofen für Versuchszwecke, der aus sogenannten Normalkabelsteinen aufgebaut ist, hat L. Liebmann angegeben[199]. Der Ofen von Roberts (Amerik. Pat. 690319) enthält die Elektroden in Form eines Winkels angeordnet, so dass das dazwischen gebrachte Schmelzgut beim Herabrutschen immer stärker erhitzt wird, bis es unten abschmilzt. In den elektrischen Ofen von Hewes (Amerik. Pat. 651167) wird die eine der horizontal gelagerten Elektroden durch Zahn und Trieb verstellt, in dem Masse, als die Mischung sich in Calciumkarbid verwandelt. Die grosse Staubbildung beim Calciumkarbidprozess und das Verbrennen der Elektrodenfassungen durch die Kohlenoxydflammen will Horry (Amerik. Pat. 656156) dadurch vermeiden, dass er die Elektroden ganz in das in einem weiten Cylinder befindliche Gemisch einsetzt. Aehnlich verfährt Morehead (Amerik. Pat. 664333 u. 664334). Zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff unter Verwendung elektrischer Erhitzung benutzt M. Taylor[200] einen schornsteinförmigen elektrischen Ofen. Einen Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für Schmelzprozesse hat F. Morani (D. R. P. 127089)[201] konstruiert. Eine gleichmässige Schmelzung durch den Lichtbogen erzielt E. Graner (D. R. P. 127833) dadurch, dass er das Schmelzgut durch eine hohle Elektrode dem in Bewegung befindlichen Schmelzherd zuführt. Eine Anzahl von Ofenkonstruktionen, welche die Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen ermöglichen, beschreiben A. Minet und A. Neuburger[202]. — Die elektrische Erhitzung wendet man neuerdings auch zum Schmelzen des Glases an. Die Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege Becker & Cie. hat sich für diesen Zweck verschiedene Oefen patentieren lassen (D. R. P. 124702, 128250), welche in dieser Zeitschrift IX, 69 und 179 beschrieben sind.

Die Temperatur, welche im elektrischen Ofen auftritt, und der Nutzeffekt derselben wird von G. Gin[203] mit allgemeinen Zahlen berechnet. Der gleiche Forscher giebt[204] theoretische Erklärungen über die merkwürdige Thatsache, dass bei der Darstellung von Calciumkarbid in der Umgebung der beweglichen Elektrode Sauerstoff gefunden wird und dass ferner metallisches Calcium auftritt. Um die Bildung von Calciumkarbid zu befördern, lässt Ch. Diesler (D. R. P. 125029)[205] die Reaktion unter starkem Kohlensäuredruck vor sich gehen.

Die Eigenschaften des flüssigen und destillierten, im elektrischen Schmelzofen gewonnenen Kalks hat H. Moissan[206] studiert. Dabei fand er, dass Kohlenstoff von flüssigem Kalk zu Karbid gelöst wird, in überschüssigem Kalk entsteht auch Calciummetall, welches sich verflüchtigt. Bor wirkt unter Bildung von Borat und Borid $Ca Bo_6$ auf flüssigen Kalk ein. Metalle werden aufgenommen und geben Veranlassung zur Bildung gefärbter Verbindungen, so beispielsweise metallisches Platin.

Durch Reduktion von Tantalsäure im Ueberschuss mit Kohle erhielt Moissan metallisches Tantal mit 0,5% C, doch verdampft dabei gleichzeitig ein grösserer Teil des Metalles. H. Moissan und W. Dilthey[207] haben ein Calciumsilicid $Ca Si_2$ aus Kalk und Silicium im elektrischen Ofen dargestellt. Dasselbe geht mit Kohle erhitzt in Calciumkarbid und Karborundum über. Durch Zusammenschmelzen von Acetylen und Methan liefernden Karbiden wollten S. A. Tucker und H. R. Moody[208] ein Karbid erhalten, welches Aethylen beim Zusammenbringen mit Wasser liefert. Dies gelang aber nicht, dagegen erhielten sie aus einem Gemisch von Bariumsilicid $Ba Si_2$ und Bariumkarbid äthylenhaltige Gase. Die beiden Forscher haben auch Aluminium aus Aluminiumoxyd und Calciumkarbid im elektrischen Ofen dargestellt, bei zu langer Erwärmung entsteht leicht auch Aluminiumkarbid. Zur Herstellung von Bormetallen neben Calciumkarbid wird nach dem Verfahren von Baker (D. R. P. 126942) ein Gemisch von Panthermit mit dem betreffenden Metall und Kohle im

[197]) Diese Zeitschr. VIII, 284.
[198]) Diese Zeitschr. IX, 20.
[199]) Zts. f. E. VIII, 128.
[200]) Journal de l'Electr. 1902, VII, d. Zeitschr. IX, 131.
[201]) Diese Zeitschr. IX, 132.
[202]) Diese Zeitschr. IX, 139.
[203]) Diese Zeitschr. IX, 26.
[204]) Diese Zeitschr. IX, 73.
[205]) Diese Zeitschr. IX, 111.
[206]) Compt. rend. 134, 136.
[207]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1106.
[208]) Journ. of Soc. chem. Industry 20, 971.

elektrischen Ofen erhitzt. Zur Gewinnung des Vanadins aus Vanadinerzen erzeugt H. Procter Smith[209]) eine Vanadineisenlegierung im elektrischen Ofen mit Aluminium und Kohle als Reduktionsmittel. Durch Zusammenschmelzen von Ceroxyd mit ungenügender Menge Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhielt J. Sterba[210]) ein Ceroxydkarbid $Ce C_2 \cdot 2 Ce O_2$.

Eine zusammenfassende Uebersicht über die Metallkarbide nach ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften hat H. Moissan veröffentlicht[211]).

Sonstige anorganische Chemie.

Die Anwendung des Ozons in der Technik macht ganz bemerkenswerte Fortschritte, besonders zur Reinigung von Trinkwasser in solchen Städten, welche kein Quellwasser zur Verfügung haben und Flusswasser oft sehr zweifelhafter Sauberkeit verwenden müssen. Ueber zwei Anlagen, welche die Firma Siemens & Halske eingerichtet hat, nämlich Wiesbaden-Schierstein und Paderborn, bringt ein Artikel von G. Erlwein[212]), sehr interessante Angaben. Ersteres Werk ist für eine stündliche Maximalleistung von 250 cbm eingerichtet und in zwei selbständige Betriebshälften zerlegt. Das zu reinigende Wasser wird durch Türme mit Kiesfüllung herabrieseln lassen, einem Strom von Ozon entgegen, welches sich im Wasser auflöst und dasselbe sterilisiert. Die Ozonapparate sind die gewöhnlichen Siemensröhrenapparate, sie sind in der Zahl 48 vorhanden und mit einem Pol geerdet, weil sie durch Wasser gekühlt werden. Durch Sicherheitsvorrichtungen ist dafür gesorgt, dass beim Versagen der Ozonapparate auch der Zufluss des Wassers zu den Türmen unterbrochen wird, so dass kein unsterilisiertes Wasser in die Reinwasserleitung gelangen kann. Die Kosten des Ozons pro cbm Wasser betragen 0,4 Pfg. Die Abtötung der Bakterien ist eine durchaus zufriedenstellende, es werden die pathogenen Bakterien alle, und die harmlosen Wasserbakterien, welche sehr widerstandsfähig sind, bis auf einige vernichtet. — Einen die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon behandelnden Vortrag hielt H. J. van 't Hoff-Rotterdam auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft[213]). Er bezog sich auf die von der Firma Vosmaer Lebret in Nieuwersluis bei Amsterdam hergestellten Apparate und Anlagen. Erstere besitzen kein Dielektrikum und werden mit 10000 Volt Wechselstrom betrieben. Jeder Apparat verbraucht 2500 Watt. Die Kosten für die Ozonisierung eines cbm sollen 1/4 bis 1/2 Pfg. betragen, und dabei ist das erhaltene Wasser praktisch steril.

A. Ladenburg[214]) hat Versuche unternommen, um die besten Bedingungen für die Ozonbildung festzustellen. Er hat dabei gefunden, dass für eine gegebene Spannung des Primärstromes das Optimum für die Ausbeute bei einer bestimmten Intensität des Stromes liegt, von wo aus es nach beiden Seiten herabgeht. Im Gegensatz hierzu hat A. Chassy[215]) festgestellt, dass die Menge des Ozons unabhängig ist von der Stromstärke, wenn man nur den Strom genügend lange einwirken lässt. Von 12000 Volt ab wächst die gebildete Ozonmenge proportional mit dem Quadrat der Spannung und zwar ist je nach dem Apparat der Proportionalitätsfaktor verschieden.

Sehr merkwürdige Beobachtungen machte K. Kellner bei der Behandlung von Bromdampf mit hochgespannten Teslaströmen[216]). Nach längerer Versuchsdauer bildet sich in den Ozonapparaten, welche ganz aus Glas bestanden und zugeschmolzen waren, ein Belag von schwefelgelber Farbe, welcher sich als aus kleinen Krystallen bestehend erwies. Bei einigen Röhren war nach dieser Zeit das Brom vollständig verschwunden. Ueber die Natur dieses Körpers ist vorläufig noch nichts genaueres bekannt.

Der Lösung des Problems der Diamantenherstellung glaubt A. Ludwig[217]) sehr nahe gerückt zu sein. Er erhitzte Kohlenstoff unter einem Druck von 1200 Atm. zum Schmelzen und kühlte denselben dann plötzlich durch einströmendes Wasser von 2000—3000 Atmosphären Druck ab, wodurch kleine Diamanten und auch schwarze Krystalle, scheinbar eine neue Modifikation von Kohlenstoff entstanden. Versuche, welche die Zerlegbarkeit des Siliciums beweisen sollen, hat Th. Gross[218]) ausgeführt.

F. Foerster und A. Friessner[219]) haben die interessante Beobachtung gemacht, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure und Natriumhydroxyd (besonders des letzteren) zwischen platinierten Elektroden die Klemmspannung bei gleichbleibender Stromstärke

---

209) Journ. of chem. Soc. 1901, 1183.
210) Compt. rend. 134, 1056.
211) Zts. f. E. VIII, 44. Ref.
212) Zts. f. E. VIII, 881.
213) Zts. f. E. VIII, 504.
214) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3849.
215) Compt. rend. 134, 1298.
216) Zts. f. E. VIII, 500.
217) Zts. f. E. VIII, 273.
218) Diese Zeitschr. IX, 99.
219) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2515.

fortwährend steigt, dadurch, dass sich das Anodenpotential successive erhöht. Die auf das hohe Potential gebrachte Anode verhält sich elektrolytisch in anderer Weise als eine solche mit dem gewöhnlichen geringeren Potential, indem beispielsweise Natriumsulfit Na_2SO_3 durch dieselbe bei der Elektrolyse in Natriumdithionat übergeführt wird, während die Anode niedrigen Potentials nur die Oxydation des Sulfits zu Sulfat bewerkstelligt. Es tritt also eine Ueberspannung für die Sauerstoffentladung an der Anode ein, welche energischere Oxydationswirkungen auslöst, als dies sonst der Fall ist. Ganz ähnliche Verhältnisse haben E. Müller und O. Friedberger[220]) bei der Darstellung von überjodsaurem Kalium gemacht. Da in saurer Lösung dieser Anstieg des Potentials an der Anode weniger gut erfolgt, so war es nicht möglich, die Jodsäure selbst in Ueberjodsäure (wenigstens in grosserem Betrage) überzuführen. Dies gelang jedoch bei Benützung von Bleisuperoxydanoden, an welchen bekanntlich eine hohe Ueberspannung für die Sauerstoffentladung auftritt.

Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma haben E. Müller und O. Friedberger[221]) versucht, wobei sich ergab, dass in sauren Ammonsulfatlösungen die Stromausbeute durch Reduktion auch trotz eines Kaliumchromatzusatzes zum Elektrolyten sich rasch vereinigte, während in ammoniakalischer Lösung zwar die Reduktion fast ganz zurücktritt, dagegen starke Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff erfolgt. Neutralisiert man aber das bei der Elektrolyse entstehende Ammoniak von Zeit zu Zeit, so sind die Ausbeuten sehr gut, und gleichzeitig wird die Spannung durch die Fortlassung des Diaphragmas beträchtlich verringert (5,9 statt 8 Volt). Hydrosulfite erhält A. R. Frank (D. R. P. 125 207)[222]) durch elektrolytische Reduktion von Bisulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. P. Lebeau[223]) hat durch Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumkaliumchlorid mit einer Antimonkathode und Graphitanode Lithiumantimonid $SbLi_3$ hergestellt. Metallisches Calcium ist von verschiedenen Experimentatoren dargestellt worden. W. Borchers und L. Stockem[224]) erhielten dasselbe bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumchlorid in Form eines Schwammes, welcher 10% und mehr Chlorcalcium enthält und durch Umschmelzen in reines Calcium verwandelt werden kann. In regulinischem Zustande gewannen O. Ruff und W. Plato[225]) dieses Metall bei der Elektrolyse von Chlorcalcium oder eines Gemenges von Chlorcalcium und Fluorcalcium nach der alten Bunsen-Mathiessen'schen Anordnung. Auch K. Arndt[226]) hat in ähnlicher Weise Calcium in Form von Kugeln gewonnen. Durch Elektrolyse geschmolzene Strontiumchlorids ist Borchers und Stockem[227]) die Darstellung des metallischen Strontiums gelungen. Die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Magnesium aus Lösungen von Nickelsulfat und Magnesiumsulfat in Form schöner festhaftender Niederschlage mit etwa 10% Mg.-Gehalt erzielte A. Coehn[228]). Eine interessante Abhandlung über die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse veröffentlichten W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss[229]). Die dazu verwendeten Apparate zeichnen sich durch ihre Kompendiosität aus und sind deshalb gegenüber der Ansicht von Borchers als durchaus originell zu bezeichnen, vornehmlich der sogenannte Wechselstromofen, bei welchem durch mit Wechselstrom zum Glühen erhitzte Kohlenstäbe eine kräftige Heizung des Elektrolyten während der Elektrolyse erfolgen kann. — Die Elektrolyse des geschmolzenen Aetznatrons haben M. Le Blanc und J. Brode[230]) durchgeführt. Die Messung der Zersetzungsspannung ergab zwei Punkte 1,3 Volt und 2,2 Volt, bei welchen entsprechend H- resp. Na-Ionen an der Kathode neben den OH-Ionen an der Anode entladen werden. Ferner wurden quantitative Messungen des an den beiden Elektroden abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs ausgeführt und konstatiert, dass an der Anode Wasserbildung eintritt, wodurch sich mit Sicherheit feststellen liess, dass wasserfreies Natriumhydroxyd bei der Elektrolyse im Schmelzfluss glatt in Na und OH zerfällt, welch letzteres die bekannte Reaktion unter Bildung von H_2O und O eingeht. In gleicher Weise wurde von Le Blanc und Brode[231]) das geschmolzene Aetzkali der Untersuchung unterworfen und als Abscheidungspunkte 1,2 und 2,1 Volt für H- bezw. Ka-Ionen gefunden. Merkwürdigerweise tritt bei dem

[220]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2652.
[221]) Zts. f. E. VIII, 230.
[222]) Diese Zeitschr. IX, 3.
[223]) Compt. rend. 134, 231 u. 282.
[224]) Zts. f. E. VIII, 757.
[225]) Ber. d. d. chem. Ges. 35. 3612.
[226]) Zts. f. E. VIII, 862.
[227]) Zts. f. E. VIII, 759.
[228]) Zts. f. E. VIII, 591.
[229]) Ann. chem. pharm. 320 231.
[230]) Zts. f. E. VIII, 698.
[231]) Zts. f. E. VIII, 817.

Punkte 1,2 Volt kein Sauerstoff an der Anode auf, es zeigte sich aber, dass derselbe zur Bildung von Kaliumsuperoxyd verbraucht wurde. Einige Ausstellungen, die Le Blanc und Brode an einer früheren Arbeit von Sacher über die Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds machten, weist R. Lorenz[232]) zurück.

Das Verhalten des Bleis als Anode in Natriumhydroxydlösung und der Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlaugen studierten K. Elbs und J. Forsell[233]). — Zur Herstellung der vierwertigen Bleisalze ist bekanntlich die Elektrolyse ganz besonders geeignet. Neuerdings hat K. Elbs[234]) auch das Plumbichlorid dargestellt, indem er Salzsäure unter Benutzung einer Bleianode, welche über einer Kohlenanode angebracht war, elektrolysierte. Die Reaktion verläuft wohl in der Weise, dass an der Kohlenanode entwickeltes Chlor das an der Bleianode in hoher Konzentration entstehende Bleichlorid ins vierwertiges Bleichlorid überführt. Ein weiteres Plumbisalz, das Plumbiphosphat, hat F. Fischer[235]) durch Elektrolyse von Phosphorsäure mit Bleianode erhalten. Colloidales Quecksilber hat J. Billitzer[236]) durch Elektrolyse sehr verdünnter Merkuronitratlösungen mit Platinkathoden gewonnen. Die Bedingungen der Bildung von Zinnschwamm und Zinnkrystall bei der elektrolytischen Zinnabscheidung hat W. Pfanhauser jr.[237]) aufgefunden. Die Schwammbildung tritt ein, wenn Zinnsalzlösungen in die die Kathode umgebende, an pimär gebildeten, stark dissociierten Salzlösungen konzentrierte Schicht eindiffundieren, daher wird durch Flüssigkeitsbewegung die Schwammbildung vermindert. Deutliche Krystallbildung hingegen tritt ein, wenn der Elektrolyt frei ist von Kationen solcher Leitungssalze, welche imstande wären, Alkalihydroxyd und ähnliches zu bilden, und die Krystalle sind um so besser gebildet, je kleiner das Kathodenpotential ist.

Das bekannte Verfahren von C. Luckow zur direkten elektrolytischen Herstellung von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen haben M. Le Blanc und E. Bindschedler[238]) einer näheren Prüfung bei dem Chromat unterzogen. J. Rieder[239]) hat die Beobachtung gemacht, dass beim Niederschlagen von Kupfer auf einer Schwefelmatrize der zur Aufhängung dienende Kupferdraht unter Bildung von Schwefelkupfer zerstört wird. Andere Metalle sind weniger befähigt, in Schwefelmetall überzugehen. Natriumpermanganat stellt G. J. A. Griner (D. R. P. 125 060)[240]) durch Elektrolyse von Mangankarbid in Aetznatronlösung her. Das überschüssige Aetznatron entfernt er durch weitere Elektrolyse, wodurch Na an die Kathode wandert. J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin (D. R. P. 124 986)[241]) verwenden zur Reinigung von Wassern unlösliche Manganate der Erdalkalimetalle unter Mitwirkung des elektrischen Stromes. Auch zur Reinigung von Alkohol und zur Geschmackverbesserung von Spirituosen soll das gleiche Verfahren Anwendung finden. Bleisuperoxyd erzeugt die Chemische Fabrik Griessheim-Elektron (D. R. P. 124 412)[242]) durch Elektrolyse von wässerigen Lösungen von Alkalichloriden, welche Bleiglätte suspendiert enthalten, mit Anoden aus Platin oder Kohle und Kathoden aus Eisen, welche zur Vermeidung von Reduktionswirkungen in Pergament eingehüllt werden. Ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege hat sich F. Darmstädter D. R. P. 117 949)[243]) patentieren lassen.

Analytische Chemie.

Von Arbeiten auf elektroanalytischem Gebiete ist verhältnismässig wenig zu berichten. Wichtig ist eine Publikation von E. Bindschedler[244]) über die Bestimmung von Quecksilber auf elektrolytischem Wege. In dieser Arbeit wird nachgewiesen, dass die Fällung des Quecksilbers aus schwefelsaurer Lösung entgegen den Angaben von Neumann erst nach 7 Stunden vollständig wird. Ebenso wenig ist die Füllung aus cyankalischer Lösung in 1 Stunde beendet. Sie wird auch scheinbar bei einer Dauer von 16 Stunden noch nicht vollständig. Doch rührt dies davon her, dass infolge der angewendeten verhältnismässig hohen Stromdichte eine ziemlich starke Erwärmung des Elektrolyten eintritt, wodurch sich Quecksilberverluste durch Verdampfen ergeben. Bei niedrigen Stromdichten sind die Resultate dagegen sehr gut. Will man mit hohen Stromdichten arbeiten, so erhält man auch brauchbare Resultate, wenn man nur durch

232) Zts. f. E. VIII, 873.
233) Zts. f. E. VIII, 760.
234) Zts. f. E. VIII, 512.
235) Zts. f. E. VIII, 398.
236) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1929.
237) Zts. f. E. VIII, 41.
238) Zts. f. E. VIII, 255.
239) Zts. f. E. VIII, 370.
240) Diese Zeitschr. IX, 111.
241) Diese Zeitschr. IX, 92.
242) Diese Zeitschr. IX, 45.
243) Diese Zeitschr. VIII, 257.
244) Zts. f. E. VIII. 329.

Zugeben von Wasser dafür sorgt, dass das Quecksilber immer von Flüssigkeit bedeckt ist, damit nicht infolge der höheren Temperatur des Elektrolyten Quecksilber verdunstet. — Die elektroanalytische Füllung des Cadmiums geschieht nach E. H. Miller und R. W. Page[245]) am besten in der Weise, dass man 0,2 g Cadmium in Form des Chlorids in 150 ccm Wasser löst, so viel Cyankalium zusetzt, bis sich der Niederschlag eben wieder löst, und hierauf während 16 Stunden einen Strom von 0,1—0,16 Amp. pro 100 qcm einwirken lässt. Schädlich wirkt ein zu grosser Ueberschuss von Cyankalium sowie grössere Mengen fremder Salze. — Von den bisher bekannten Wismutbestimmungsmethoden ist nach den Versuchen von Hell[246]) die Vortmann'sche Methode noch die beste. Bei dieser wird das Wismut gleichzeitig mit Quecksilber als Amalgam gefällt, doch muss man etwa fünfmal so viel Quecksilber als Wismut niederschlagen, um einen guten Niederschlag zu erhalten. Nach O. Brunck[247]) gelingt nun die Abscheidung festhaftenden Wismuts in ganz hervorragender Weise, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet. Als Kathode benutzt man die von Winkler vorgeschlagene Platindrahtnetzelektrode, der Elektrolyt ist eine mit 2 % (der Metallmenge) freier Salpetersäure angesäuerte Wismutnitratlösung vom Volum 100 ccm. Die Elektrolyse wird mit 2 Volt ausgeführt, bei einer Anfangstemperatur von 70—80°, und zwar soll bei mehr als 0,1 g Metall die anfängliche Stromstärke 0,5 Amp., bei weniger als 0,05 g Metall dagegen 0,1 Amp. nicht überschreiten. Nach dem Einschalten des Stromes lässt man den Elektrolyten sich von selbst abkühlen, wobei gleichzeitig die Stromstärke entsprechend sinkt. Das Wismut schlägt sich als hellgrauer, dichter und festhaftender Niederschlag von rötlichem Stich an der Netzelektrode nieder. Bei zu grossem Säurezusatz scheidet sich das Metall in Krystallnädelchen ab. — Eine etwas merkwürdige elektrolytische Trennung des Kobalt von Nickel hat Dimitry Balachowsky[248]) angegeben. Bei derselben wird das Nickel aus einer mit Rhodanammonium, Harnstoff und Ammoniak versetzten Acetatlösung durch eine Stromdichte von 0,8 Amp. ausgefällt, während Kobalt nicht abgeschieden wird. Der Nickelniederschlag besteht aber nicht aus reinem Metall, sondern enthält Schwefel und muss durch eine zweite Fällung nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Zur Auffindung und Bestimmung kleiner Mengen von Metallen in Nahrungs- und Genussmitteln eignet sich nach L. Medicus und Mebold[249]) die Elektrolyse ganz besonders. Vor der Fällung ist es natürlich nötig, die organische Substanz zu zerstören, was durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nach Kjeldal (jedoch ohne Quecksilberoxydzusatz) gelingt. Ist Zink zu bestimmen, so benutzt man die cyankalische Lösung, welcher etwas Natriumhydroxyd zugesetzt wird, um die Mitfällung von Eisen zu verhindern, welches immer mit anwesend ist. Die Fällung des Kupfers lässt sich in schwefelsaurer Lösung vornehmen, die des Zinns in Lösung mit saurem oxalsaurem Ammon. Zur Bestimmung eines Bleigehaltes wird der Abdampfrückstand, welcher von der Behandlung der organischen Substanzen mit konz. Schwefelsäure bleibt, in essigsaurem Ammoniak gelöst, das Blei mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, letzteres in Salpetersäure gelöst und darauf elektrolytisch als Bleisuperoxyd niedergeschlagen. Bei der quecksilberhaltigen Lösung, deren Fällung bei Schwefelsäurezusatz durchgeführt wurde, entstanden Quecksilberverluste infolge der Bildung von Quecksilberamidoverbindungen. Eine sehr intersssante quantitative Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor durch Elektrolyse hat E. Müller[250]) gefunden. Dieselbe beruht auf der quantitativen Oxydation von Jod in alkalischer Lösung zu Jodat bei einer Spannung, bei welcher Brom und Chlor noch nicht oxydiert werden können. Das gebildete Jodat lässt sich durch Thiosulfat bestimmen.

F. Hanaman[251]) hat für elektroanalytische Zwecke eine Apparatur angegeben, welche alle zur Messung und Regulierung der Stromgrössen notwendigen Vorrichtungen enthält.

Organische Elektrochemie.

Das grösste Interesse auf diesem Gebiete beanspruchen die elektrolytischen Reduktionsprozesse, weil sie meist auch technisch wichtig und vielleicht berufen sind, eine bedeutende Rolle in der organischen Farbstoffindustrie etc. zu spielen.

Von Nitrokörpern haben K. Elbs und Th. Wohlfahrt[252]) die o- und p-Nitro-

[245]) Chem. News. 84. 312.

[246]) Zts. angew. Chem. Dez. 1901.

[247]) Ber. d. d. chem. Ges. 35. 1871.

[248]) L'Electrochimie. VIII. 10. 202. Diese Zts. IX. 42.

[249]) Zts. f. E. VIII. 690.

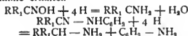
[250]) Ber. d. d. chem. Ges. 35. 950.

[251]) Zts. f. E. VIII. 398.

[252]) Zts. f. E. VIII. 789.

benzolsulfonsäure in alkalischer Lösung reduziert. Die p-Sulfonsäure lieferte an einer Nickeldrahtnetzelektrode azo- und hierauf hydrazobenzoldisulfonsaures Salz, während die o-Nitrobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung einen tiefgrünen amorphen Farbstoff und nebenbei o-Amidobenzosulfonsäure sowie Benzidin-o-disulfosäure ergab. Das Ammoniaksalz der o-Nitrosulfosäure wurde in die beiden letzten Körper übergeführt. E. Klappert[253]) hat bei der Reduktion von m-Nitrophenol in alkalischer Lösung m-Azophenol, m-Aminophenol und ein rotbraunes Harz erhalten, in saurer Lösung bildete sich m-Amidophenolsulfonsäure. Die Farbenfabriken vormals F. Bayer & Cie. (D. R. P. 121 899)[254]) stellen aus Nitrokörpern Azo- und Hydrazokörper her, indem sie der Kathodenlauge alkalische Lösungen von Zink, Zinn und Bleisalzen zusetzen. Nach einem weiteren Patent (D. R. P. 121900) können auch solche Metalle als Kathoden angewendet werden, deren Oxyde in Alkalilaugen löslich sind. Als Elektrolyte eignen sich auch solche Alkalisalze, welche Alkalihydroxyde an der Kathode liefern. Die Reduktion des Azoxybenzols nimmt W. Löb (D. R. P. 122046)[255]) zur Erzielung besserer Ausbeuten von Benzidin in salzsaurer Lösung mit Zinnkathoden oder unter Zusatz von Zinnchlorür vor. Bei der Darstellung von Azoxykörpern durch Reduktion aromatischer Nitrokörper in wässrig-alkalischer Suspension kann man nach dem Verfahren der Farbwerke Höchst, vormals Meister, Lucius und Brüning, auch die Diaphragmen entbehren, wenn man eine sehr grosse Kathode anwendet (D. R. P. 127 727)[256]). Um das bei der Reduktion von Nitro- und Azokörpern verwendete Zinn aus den Lösungen der erhaltenen Amine wieder abzuscheiden, benutzen C. F. Boehringer und Söhne (D. R. P. 123 813) die Elektrolyse, wobei 18 Amp. Stromdichte pro qdm an der Kathode angewendet werden. In gleicher Weise wird Kupfer wieder gewonnen, welches auch zur Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lösung dienen kann (D. R. P. 127815). Nach dem Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. 121835)[257]) werden Azokörper dadurch zu Amin reduziert, dass man sie in Salzsäure gelöst oder suspendiert mit Zinnkathoden oder bei Gegenwart von Zinnsalzen der Elektrolyse unterwirft. Den Einfluss des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper bespricht W. Löb[258]). Eine verdienstvolle Zusammenstellung des gesamten Thatsachenmaterials über die elektrolytische Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper hat Joh. Möller[257]) veröffentlicht.

Die schönen Reduktionsversuche von Carbonylverbindungen hat J. Tafel mit seinen Schülern fortgesetzt. Mit L. Reindl[260]) erhielt er aus Parabansäure Hydantoïnsäure bezw. Aethylenharnstoff, während die Dialursäure etwas Oxytrimethylenharnstoff neben grösseren Mengen Trimethylenharnstoff und Hydrouracil lieferte. Letzterer Körper entstand auch bei der Reduktion von Uramil neben amorphen Substanzen, ferner aus Alloxan. Bei der Reduktion des Strychnins erhielten J. Tafel und R. Naumann[261]) bei niedriger Temperatur Tetrahydrostrychnin, bei höherer Temperatur Strychnidin, durch Wasserabspaltung aus ersterem Körper. Das Brucin ergiebt nur Tetrahydrobrucin. In Gemeinschaft mit K. Eckstein[262]) reduzierte Tafel das Kamphersäureimid zu Kamphidon und Kamphidin, welche Reaktion der Firma C. F. Boehringer & Söhne patentiert wurde (D. R. P. 126196). Die von J. Tafel zu seinen Reduktionsversuchen verwendeten elektrolytischen Apparate und vergleichende Versuche über die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberelektroden werden in einer Mitteilung von J. Tafel und K. Schmitz[263]) geschildert. J. Tafel und E. Pfeffermann[264]) haben auch Oxime und Phenylhydrazone reduziert und dabei die nach den folgenden Gleichungen entstehenden Amine erhalten



$$RR_1CNOH + 4H = RR_1CNH_2 + H_2O$$
$$RR_1CN - NHC_6H_5 + 4H$$
$$= RR_1CH - NH_2 + C_6H_5 - NH_2$$

Die elektrochemische Reduktion einer grösseren Anzahl von Ketonen haben K. Elbs und K. Brand[265]) durchgeführt. Sie benutzten dabei Bleikathoden und arbeiteten in alkalischer bezw. natriumacetathaltiger sowie saurer Lösung. In alkalischer Lösung lieferte Aceton eine mässige Ausbeute von Isopropylalkohol, wenig Pinakon, dazu Mesityloxyd, Phoron und andere Kondensationsprodukte; Acetophenon ergab das Pinakon und Methylphenylcarbinol; Benzophenon in

253) Zts. f. E. VIII. 791.
254) Diese Zeitschr. VIII. 210.
255) Diese Zeitschr. IX. 19.
256) Diese Zeitschr. IX. 157.
257) Diese Zeitschr. VIII, 210.

258) Zts. f. E. VIII, 778.
259) Diese Zeitschr. VIII, 239, 272. IX, 7 u. 27.
260) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3286.
261) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3291.
262) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3274.
263) Zts. f. E. VIII, 281.
264) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1510.
265) Zts. f. E. VIII, 783.

quantitativer Ausbeute Benzhydrol; Phenyl-p-tolylketen 80 — 90 % Phenyl-p-Tolylcarbinol, ebenso verhielten sich Phenyl und Xylylketon und Phenyl-α-Naphtylketon. p-Oxybenzophenon lässt sich dagegen nicht reduzieren, wohl aber sein Benzoesäureester, aus dem das entsprechende Hydrol entstand. In saurer Lösung ergab Aceton Isopropylalkohol und Pinakon; Acetophenon die gleichen Produkte wie in alkalischer Lösung; Benzophenon das Pinakon und Benzhydrol, sowie durch Abspaltung von Wasser infolge der vorhandenen Säure α- und β-Benzpinakolin; Phenyl-p-tolylketon bei höherer Temperatur fast nur das Pinakon; Phenyl-α-Naphtylketon das Phenyl-α-Naphtyl-β-Pinakolin. Die Darstellung von tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen durch Reduktion der entsprechenden Ketone bezw. Oxydation des Methankörpers auf elektrolytischem Wege haben F. Escherich und M. Moest[266]) beschrieben.

Neuerdings wendet man sich in erhöhtem Masse den elektrolytischen Oxydationsprozessen zu, obwohl die Resultate nicht besonders günstig genannt werden können. P. Pierron[267]) hat durch elektrolytische Oxydation von o-Nitrotoluol den o-Nitrobenzylalkohol, durch Oxydation von m-Nitrotoluol dagegen m-Nitrobenzaldehyd, beide Körper aber nur in geringen Ausbeuten, erhalten. Naphtalin und α-Naphtalinsulfosäure wurde von A. Panchaud de Bottens[268]) mit Platin- und Bleianoden der Oxydation unterworfen. Aus Naphtalin erhielt er in Acetonlösung α-Naphtochinon und einen braunen harzartigen Körger, in Eisessig-Lösung entstand Phtalsäure in sehr kleinen Mengen. β-Naphtalinsulfosäure ergab kein fassbares Produkt, α-naphtalinsulfosaures Natrium dagegen Phtalsäure. Bei der elektrolytischen Oxydation der p-Toluylsäure in alkalischer Lösung haben H. Labhardt und R. Zschoche[269]) Terephtalsäure in kleinen Mengen und durch vollständige Verbrennung Kohlensäure erhalten. Durch Elektrolyse von salzsäure- bezw. bromwasserstoffsäurehaltigem Aceton erhielt A. Richard[270]) Monochlor- und Monobromaceton.

Organische Elektrolyte hat man in geringer Anzahl der Elektrolyse unterworfen. J. Walker und J. S. Lumsden[271]) haben die Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Pimelinsäure wiederholt und n-Dekandicarbonsäureester sowie n Pentencarbonsäureester erhalten. Eine neue elektrochemische Reaktion, die Bildung von Alkoholen bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen mit Kaliumbicarbonat beschreiben H. Hofer und M. Moest[272]). Ganz besonders interessant ist, dass hierbei ein bisher unbekanntes Produkt der Elektrolyse des essigsauren Kaliums, nämlich Methylalkohol, aufgefunden wurde, der unter geeigneten Versuchsbedingungen bis zu 90 % der Theorie entsteht. Bei der Elektrolyse von kohlensäurehaltigem Wasser will J. Walther[273]) Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Fruchtzucker, Rohrzucker gewonnen haben. W. Palmaer[274]) erhält durch Elektrolyse von Tetramethylammoniumchlorid und -hydrat, welche in flüssigem Ammoniak gelöst waren, an der Kathode blaue Schlieren, welche er als Auflösung von freiem Tetramethylammonium in Ammoniak anspricht.

W. Löb[275]) hat durch elektrisch glühende Metalldrähte o-Nitrotoluoldampf, der mit Wasserdampf verdünnt war, in Anthranilsäure überführen können. Aus Benzoldampf erhielt er Diphenyl und Diphenylbenzol[276]). W. v. Bolton[277]) hat Versuche ausgeführt, um Kohlenstoff mit Chlor dadurch direkt zu vereinigen, dass er einen Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen in einer Chloratmosphäre überspringen liess. Er erhielt dabei Hexachlorbenzol in geringen Mengen und mit einer andern Versuchsanordnung auch Perchloräthan. Ebenso gelang ihm die Darstellung eines krystallisierten Körpers mit Brom. Zu dieser Arbeit macht R. Lorenz[278]) einige historische und berichtigende Anmerkungen.

Sehr interessante Versuche über die Elektrolyse animalischer Gewebe, welche Bordier und Gilet ausgeführt haben, beschreibt Ed. Branly[279]). Nach dem Verfahren von Graf B. Schwerin werden Zuckerrüben unter Mithilfe des elektrischen Stromes extrahirt (D. R. P. 124 430)[280]).

Die Oxydation, Reduktion und Einwirkung anderer elektrolytisch abgeschiedener Körper auf organische Substanz soll nach dem Verfahren von R. Nithack (D. R. P. 123 554) in der Weise durchgeführt werden,

266) Zts. f. E. VIII, 849.
267) Bull. soc. chem. 25, 852.
268) Zts. f. E. VIII, 673.
269) Zts. f. E. VIII, 93.
270) L'Elektrochimie. 1902, I. Diese Zeitschrift IX, 12.
271) Journ. chem. soc. 79, 1197.
272) Lieb. Ann. 323, 284.
273) Chem. Ztg. 26, 763.
274) Zts. f. E. VIII, 729.
275) Zts. f. E. VIII, 775.
276) Zts. f. E. VIII, 777.
277) Zts. f. E. VIII, 165.
278) Zts. f. E. VIII, 203.
279) L'Electrochimie 1901. VI, 80. D. Zeitschr. VIII, 208.
280) D. Zeitschr. IX, 45.

dass die betreffenden Körper mit Graphit zu Stäben resp. Platten geformt werden, um hierauf je nach der beabsichtigten Reaktion als Anoden oder Kathoden zu dienen.

Litteratur.

Von im Jahre 1902 erschienenen Werken sind zu erwähnen: Lehrbuch der Elektrochemie, Sv. Arrhenius, deutsch von H. Euler. — Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, Dr. K. Elbs. — Die Gewinnung des Aluminiums, Ad. Minet. — Galvanoplastie et Galvanostegie, Ad. Minet. — Die industrielle Elektrolyse des Wassers etc., M. U. Schoop. — Die Fabrikation der Bleichmaterialien, V. Hölbling. — Die Cyankalium-Laugerei von Golderzen, V. Ernst. — Die Akkumulatoren, Dr. E. Sieg. — Die Elektrizität in den Gasen, Dr. J. Stark. — Wissenschaftliche Grundlagen der Elektrotechnik, G. Ferraris, deutsch von Dr. L. Finzi. — Die Elektrizität und ihre Anwendungen, Dr. L. Graetz. — The Elements of physical Chemistry, H. C. Jonas. — Geschichte der Metalle, Dr. A. Rössing. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 2. Aufl., W. Ostwald und R. Luther. — Acht Vorträge über physikalische Chemie. J. H. van't Hoff. — Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkt der Ionentheorie, W. Böttger. Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker, Dr. A. Neuburger. — Acetylencentralen, Dr. H. Vogel. — Wegweiser für Acetylentechniker- und -Ingenieure, D. Bernat und Dr. C. Scheel. — Schaltungsbuch für Schwachstromanlagen, Max Lindner.

REFERATE.

Die Elektrochemie auf der Weltausstellung zu St.-Louis. W. E. Goldsborough. (Transact. Amer. Elektrochem. Soc., vol. II, pp. 153—156, 1902.)

Verfasser macht die Mitglieder der neu gegründeten Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft im Namen der Ausstellungskommissare darauf aufmerksam, welche vorzügliche Gelegenheit sich ihnen auf der Weltausstellung zu St.-Louis bote, der Welt ein Bild von den unzweifelhaft sehr bedeutenden Fortschritten zu geben, welche die elektrochemische Industrie in Amerika gezeitigt hat.

Die Ausstellungsbehörden wollen den Ausstellenden in weitestem Masse entgegenkommen und es ihnen ermöglichen, gewisse elektrolytische Prozesse im Kunstpalast und andere wieder im Palast für Hüttenwesen und Metallurgie vorzuführen; alles hingegen kann unterschiedslos auch in der elektrotechnischen Abteilung ausgestellt werden, von der die eine der zu bildenden fünf Gruppen der Elektrochemie geweiht sein soll.

Klasse 434 dieser Gruppe ist für primäre Batterien und Akkumulatoren bestimmt; daselbst sollen auch Prüfungen der Ausstellungsprodukte auf ihre Leistung hin angestellt werden. Auch die Fabrikation der Batterien soll vorgeführt werden.

In Klasse 435 werden elektrolytische Prozesse und Instrumente vorgeführt; Elektroplattierung, Elektrotypie und, was noch wichtiger ist, die Anwendungen der Elektrolyse auf die Reduktion von Erzen, und alles, was damit in Verbindung steht, soll dort Platz finden.

Klasse 436 soll elektrothermische Instrumente und Methoden umfassen, vor allem also ein Bild von den Leistungen des elektrischen Ofens geben, der ja in immer weiterem Umfange Verwendung findet. Die Anwendungen des elektrischen Lichtbogens sind dazu angethan, nicht nur den Fachmann, sondern ebenso auch den Laien zu fesseln.

In Klasse 437 sollen schliesslich die Anwendungen der Elektrizität auf die technische Chemie (Desinfizierung von Kloakenwasser, Herstellung von Bleichpulver, kaustischer Soda, Salpetersäure, Kaliumchlorat etc. etc.) gezeigt werden

Nicht unerwähnt moge bleiben, dass die Eisenbahnlinien während der Installationszeit bis ins Elektrizitätshaus geleitet werden und überall für Krähne u. s. w. gesorgt werden soll. Eine grössere Anzahl Firmen hat bereits ihre Mitwirkung zugesagt, sodass der Erfolg gesichert scheint. 2000 Pferdekräfte stehen den Ausstellern zur Verfügung.

Vorliegende Einladung ist von der Gesellschaft sehr sympathisch begrüsst worden.

A. G.

Eine neuartige Konzentrationszelle. H. S. Carhart. (Trans. Am. Electrochem. Soc., vol. I, pp. 105—109, 1902.)

Verfasser beschreibt eine Konzentrationszelle, bei der das Neue und Eigentümliche darin besteht, dass die Elektrode in der verdünnten Lösung die positive Elektrode ist und dass der Strom durch die Zelle hindurch vom konzentrierten nach dem verdünnten Elektrolyten geht. Es handelt sich um Nickelelektroden in Lösungen eines Nickelsalzes. Bisher hat Verfasser allerdings nur das Sulfat und das Chlorid untersucht. Ausserdem ist die elektromotorische Kraft dieser Konzentrationszelle bedeutend grösser, als die als gültig ange-

nommene Nernst'sche Formel angiebt, wenn man von dem Vorzeichen absieht.

Carhart erklärt alle Konzentrationszellen vermittelst der an den Berührungsstellen verschiedener Substanzen herrschenden thermoelektromotorischen Kräfte. Er hat festgestellt, dass das thermoelektrische Vermögen eines Metalles und seiner Salzlösung wächst, wenn die Konzentration der Lösung zunimmt. Bei Nickelkonzentrationszellen ist nun die elektromotorische Kraft mindestens zehnmal so gross als bei der Zn — Zn SO_4 Konzentrationszelle und ausserdem entgegengesetzt gerichtet. Dieses Verhalten erklärt sich in ungezwungener Weise auf Grund der Auffassung solcher Zellen als Thermoelemente. A. G.

Darstellung von Alkalilaugen und Chlor vermittelst des trockenen elektrolytischen Verfahrens. C. E. Acker. (Trans. Am. Electrochem. Soc., vol. I, pp. 165—175, 1902.)

Verfasser beschreibt einen elektrischen Ofen, der aus einem unregelmässig geformten Gusseisenkasten besteht; derselbe ist in drei Abteilungen geteilt, von denen die eine verhältnismässig gross und mit Magnesia verkleidet ist, das geschmolzene Salz enthält und also die Zersetzungskammer darstellt. Am Boden dieser Kammer ist ein flacher Bleikörper angebracht, der auch in die anderen Kammern hineinreicht und sich unaufhörlich in einer Richtung nach dem einen Ende der Zersetzungskammer bewegt, wo er durch einen kurzen Kanal hindurch in eine der kleinen Kammern geht. Von hier aus wird er in die Höhe gehoben und über eine Scheidewand hinweg in die nächste kleine Kammer befördert, von wo aus er wieder in die erste Kammer getrieben und in Kontakt mit dem Salz gebracht wird. Diese Kreisbewegung wird durch einen einem Dampfinjektor ähnlichen Apparat bewirkt. Auf diese Weise werden reiche Legierungen von Natrium und Blei dargestellt. Diese Legierungen lassen sich in wasserfreie Soda und Blei verwandeln, wenn man in die Masse der geschmolzenen Legierung Dampf injiziert.

Acker giebt ein Verfahren an, diesen Ofen in Thätigkeit zu setzen, bei dem ein sehr starker elektrischer Strom von niedriger Spannung verwandt wird und alle Schwankungen vermieden werden. Die Temperatur steigt allmählich an, das Bad erwärmt sich und wird flüssig. Dann kann der Ofen zu arbeiten anfangen: Chlor wird an den Anoden in grosser Menge freigemacht und Natrium an der Bleikathode niedergeschlagen. A. G.

Elektrolytische Auflösung löslicher Metallanoden. — Woolsey Mc A. Johnson. (Transact. Am. Elektrochem. Soc., vol. II, pp. 170 bis 174, 1902.)

Verfasser setzt eine Theorie der elektrolytischen Auflösung löslicher Anoden auseinander, die für ihn von grossem praktischem Nutzen gewesen ist und sich auf folgende bekannte Fakta gründet:

1. Jedes Metall hat eine gewisse Lösungsspannung, die abhängig ist von seiner Temperatur und physikalischen Beschaffenheit, sowie von der Natur der Lösung, in der es sich befindet.

2. Jedes Metall hat eine spezifische elektrische Leitfähigkeit.

3. Wenn ein Metall mit einem anderen legiert wird, so werden diese beiden Eigenschaften ganz erheblich modifiziert.

Da bei der Vereinigung von Metallen zu Legierungen meistens Wärme entwickelt, also die freie Energie und damit die Lösungsspannung vermindert wird, so ist die resultierende Legierung viel schwerer löslich. Dasselbe gilt auch von Karbiden, Sulfiden und Siliciumverbindungen, die sich bei weitem nicht so leicht auflösen wie das reine Metall.

Besonders wichtig ist es auch, dass Legierungen im allgemeinen eine sehr niedrige Leitfähigkeit besitzen. Wenn sich z. B. auf der Anode ein Teilchen Silberkupferlegierung bildet, so hat der Strom durch dieses Teilchen einen Nebenschluss und löst schliesslich das dahinter liegende Kupfer auf. Wenn man hingegen eine »zweimetallische« Anode benutzt, d. h. eine Kupferplatte, neben der eine Silberplatte angebracht ist, die nur den zweihundertsten Teil so gross ist, so kann man leicht sich davon überzeugen, dass das Silber bei einer viel geringeren Stromdichte in Lösung geht, als dies bei einer legierten Anode der Fall ist.

Auf diese Weise erklärt Verfasser an der Hand verschiedener Beispiele das eigentümliche elektrochemische Verhalten der an Anoden vorhandenen Verunreinigungen. Aus diesem Grunde kann man grosse Vorteile bei der Läuterung des Kupfers erzielen, wenn man die Anoden vorher geeignet behandelt, und ist es anzuempfehlen, die Anode sorgfältig metallographisch zu prüfen und die verschiedenen Legierungen und Verbindungen, die entstehen können, eingehend in Erwägung zu ziehen, um die einfachsten Verhältnisse darzustellen, die in jedem einzelnen Falle möglich sind. A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Befestigungsweise für Anoden an sich drehenden Anodenwellen. — Salty Marxsohn in Gross-Gerau und Henry Welte in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 132000.

In das untere Ende der die Anodenwelle *b* umschliessenden Hülse *f* ist eine Kappe *r* eingesetzt, deren Flantsch durch den Verbindungsbolzen *p* fest gegen die Stirnfläche der Welle *b* und der Hülse *f* angepresst wird, während ihr rohrförmiger Ansatz die Welle *b* umschliesst. An das untere Ende des Bolzens *p* wird die



Fig. 9.

Anode angeschraubt. Durch die Anbringung der Kappe soll das Eindringen von Elektrolytflüssigkeit zwischen Welle und Hülse verhindert werden.

Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. No. 132205.

Man hat verschiedentlich Versuche zur direkten Verarbeitung von Blende auf Zink gemacht, und zwar durch Erhitzen derselben mit Eisen bezw. mit Eisenoxyd und Kohle, wobei als Endprodukte metallisches Zink und Schwefeleisen entstehen. Die hierzu verwendeten Apparate haben sich jedoch nicht bewährt. Es soll daher die Erhitzung im elektrischen Ofen vorgenommen werden. Bei der grossen Hitze desselben erhält man auch bei grossem Kohlenüberschuss eine leichtflüssige Schlacke, während andererseits den Zinkdämpfen von fremden Gasen nur Kohlenoxyd, zuweilen auch mehr oder weniger Schwefeldioxyd beigemengt ist. Bei Verwendung des elektrischen Ofens kann man statt Eisenoxyd auch andere oxydische Zuschläge mit dem gleichen Erfolg verwenden. Mischt man z. B. die Blende mit Kalk und Kohle, so entsteht Schwefelcalcium als flüssige Schlacke, während Zink überdestilliert. Einen ähnlichen Effekt erzielt man, wenn man andere oxydische Substanzen, wie Thonerde, Magnesia, Kieselsäure und andere Metall- oder Metalloid-Oxyde oder deren Verbindungen als Zuschläge verwendet. So eignen sich z. B. sehr gut viele natürliche Gesteine, wie Feldspat etc. Enthält die Blende viel oxydische Gangart, so ist unter Umständen gar kein weiterer Zuschlag nötig, ausser Kohle, um das Zink abzutreiben. Giebt man gleichzeitig mit der Blende oxydisches Zinkerz in den Ofen, so wird dasselbe mit reduziert.

Erhitzt man die Blende ohne Kohlenzusatz nur mit Zuschlägen der genannten Art bezw. beim Vorhandensein der geeigneten Gangart ganz für sich im elektrischen Ofen, so findet durch Einwirkung der oxydischen Substanzen eine Umwandlung in Zinkoxyd statt. Das letztere kann man dann — eventuell nach Trennung von den Schlacken — auf hüttenmännischem oder elektrochemischem Wege, nass oder trocken, zu metallischem Zink verarbeiten oder zur Herstellung beliebiger Zinkverbindungen benutzen.

In gleicher Weise wie Zinkblende kann man auch andere schwefelhaltige Erze bezw. Erzgemische und Hüttenprodukte verarbeiten, z. B. die schwefelhaltigen Verbindungen des Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts, Antimons u. s. w. Bei Behandlung mit oxydischen Zuschlägen und Kohle können die betreffenden Metalle entweder in flüssigem Zustande gewonnen oder als Dämpfe abgetrieben werden.

Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. — Dr. Rudolf Gahl in Hagen i. W. — D. R. P. No. 132330.

Die Elektrode wird aus einer Mischung von geschmolzenem Chlorsilber und Chlorblei hergestellt. Sodann wird die Elektrode in Alkalilauge behufs Entfernung des Säureradikels der reduzierenden Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt und schliesslich, um das Blei zu entfernen, in neuer Lauge als Anode der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen.

Verfahren zur Herstellung einer die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloidhülle. — Baron Henry Texier d'Arnoult in Paris. — D. R. P. No. 132373.

Der mit wirksamer Masse gefüllte Masseträger wird auf beiden Breitseiten mit gelochten, über die vier Rahmenseiten des Masseträgers hinwegragenden Celluloidblättern bedeckt. Sodann wird die so von den Celluloidblättern gebildete, den Masseträger umlaufende Rinne mit Celluloidpulver ausgefüllt und letzteres mit Aceton angefeuchtet, um zusammenzubacken und sich fest mit dem Rahmen des Masseträgers und den Celluloidblättern zu verbinden.

Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. — Dr. Franz Peters in Westend-Berlin. — D. R. P. No. 132450.

Platten irgend welcher Bauart aus metallischem Blei werden als Anoden in ein elektrolytisches Bad gehängt, das höchstens 2 Prozent Ammoniak enthält. Als Lösungsmittel des Ammoniaks kann Wasser, Alkohol oder eine andere Flüssigkeit benutzt werden. Der Ammoniaklösung können Salzlösungen in dem Masse zugesetzt werden, dass der Salzgehalt der so erhaltenen Formierflüssigkeit niedriger ist, als die gleichzeitig darin vorhandene Ammoniakmenge.

Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. — Eugène Hermite und Charles Friend Cooper in Paris. — D. R. P. No. 132476.

Gegossene Stücke von Schwefelkupfer werden der Einwirkung von Schwefeldämpfen unterworfen und dann bei Luftabschluss geglüht. Dabei werden die frei werdenden Schwefeldämpfe durch daneben gestellte Bleche von Rotkupfer absorbiert.

Um das Schwefelkupfer gegen oxydierende Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, wird demselben beim Schmelzen zweckmässig eine bestimmte Menge Schwefeleisen beigefügt.

ALLGEMEINES.

V. internationaler Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903 (2.—8. Juni im Reichstagsgebäude). Die Versendung von nahezu 60000 Einladungen zu dem zum ersten Male auf deutschem Boden tagenden V. internationalen Kongress für angewandte Chemie ist nunmehr beendet. Diejenigen Fachgenossen und Interessenten, welchen bisher (vielleicht wegen unbekannter Adresse) keine Einladung zugegangen ist, würden gut thun, sich baldmöglichst an das Bureau des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie, Charlottenburg, Marchstr. 21, zu wenden. Da die Ausgabe von Karten für die zahlreichen Veranstaltungen der Kongressleitung nur eine beschränkte ist und es sich schon jetzt übersehen lässt, dass die Beteiligung seitens der in- und ausländischen Fachgenossen die gehegten Erwartungen übersteigen wird, so ist eine rechtzeitige Anmeldung zum Kongresse dringend zu empfehlen. Der Mitgliedsbeitrag beläuft sich auf 20 M. Die für diesen gelieferte Mitgliedskarte berechtigt zur Teilnahme an sämtlichen Sitzungen des Kongresses, zum Empfange aller Drucksachen und Berichte und zur Beteiligung an allen festlichen Veranstaltungen mit Ausnahme des Festbankette im Zoologischen Garten, für welches seitens der beteiligten Damen und Herren 20 M. zu entrichten sind. Damenkarten für Kongressteilnehmerinnen werden zum Preise von 15 M. ausgegeben. Bei Bestellung derselben wolle man nicht vergessen, anzugeben, ob die betreffende Dame auch an dem Bankett teilzunehmen gedenkt. Den Vertretern von Fach- und Tagesblättern stehen auf Wunsch Freikarten zur Verfügung, welche zum Besuche der Hauptversammlungen und Sektionsberatungen im Reichstagsgebäude berechtigen. Gegen Angabe ihrer Adresse an das obengenannte Bureau des Kongresses erhalten alle Interessenten eine Broschüre, welche eingehende Mitteilungen über den Kongress sowie ein Anmeldeformular zur Mitgliedschaft enthält. Diejenigen Kongressmitglieder, welche an Stelle von 20 M. einen Beitrag von 100 M. und mehr zahlen, werden als »Förderer« des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in einer besonderen Mitgliederliste namhaft gemacht.

Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Verzeichnis der Vorlesungen und Uebungen über Chemie einschliesslich Elektrochemie und Pharmazie im Sommersemester 1903. Beginn des Sommersemesters am 21. April 1903. Anorganische Experimentalchemie, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel, 6 St. — Chemisches Praktikum, derselbe in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Kolb, Prof. Dr. Heyl und Dr. Keppeler*). — Elektrochemie, Prof. Dr. Dieffenbach, 2 St. — Chemische Technologie, derselbe, 2 St. — Metallurgie, derselbe, 2 St. — Elektrochemisches Kolloquium, derselbe in Gemeinschaft mit Dr. Neumann und Dr. Winteler, 1 St. — Chemisches Praktikum für Elektrochemiker, dieselben*). — Elektrochemisches Praktikum, dieselben*). — Chemisch-technisches Praktikum, dieselben*). — Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, Prof. Dr. Finger, 2 St. — Theerfarbstoffe, derselbe, 4 St. — Praktikum im Laboratorium für organische Chemie, derselbe*). — Analytische Chemie I, Prof. Dr. Kolb, 2 St. — Methoden der organischen Analyse, derselbe, 1 St. — Kolloquium über anorganische Chemie, derselbe, 1 St. — Chemisch technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, Prof. Dr. Sonne, 1 St. — Elemente der organischen und Agrikulturchemie, Prof. Dr. Heyl, 3 St. — Pharmazeutische Chemie, derselbe, 2 St. — Ausmittelung der Gifte, derselbe, 1 St. — Untersuchen von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, Prof. Dr. Weller, 8 St. Uebungen, 1 St. Vortrag. — Hüttenmännische Probierkunst, Privatdozent Dr. Neumann, 2 St. Vortrag und Uebungen. — Elektroanalyse, derselbe, 1 St. — Theoretische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Vaubel, 2 St. — Uebungen zur theoretischen Chemie, derselbe, 3 St. — Stöchiometrische Berechnungen, derselbe, 1 St. — Chemie der Gase, Privatdozent Dr. Keppeler, 1 St. — Chemische Technologie der Gespinnstfasern, Privatdozent Dr. Schwalbe, 1 St. — Physikalische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Rudolphi, 2 St. — Physikalisch-chemisches Kolloquium, derselbe, alle 14 Tage 1½ St. — Physikalisch-chemische Uebungen und Arbeiten, derselbe, Zeit nach Vereinbarung. — Geologie, Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius, 2 St. — Mineralogisches und geologisches Praktikum, derselbe, 2 St. — Botanik, Prof. Dr. Schenck, 3 St. — Ausgewählte Kapitel aus der Botanik, derselbe, an geeigneten Tagen, durchschnittlich alle 14 Tage 2 St. — Botanisch-mikroskopische Uebungen, derselbe, 3 St. — Anleitung zum Untersuchen und Bestimmen offizieller Pflanzen, derselbe, 2 St. — Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der Botanik, derselbe, nach Verabredung. — Pharmakognosie, Obermedicinalrat Krauser, 1 St. Vortrag, 1 St. Uebung.

Eine neue Verwendung des Aluminiums. Es ist bekannt, dass Aluminium gegen Fette und Fettsäuren, selbst in der Wärme und bei Luftzutritt, sehr widerstandsfähig ist, während Gefässe aus Kupfer und Kupferlegierungen, die man fast in allen Stearinfabriken trifft, von den Fettsäuren angegriffen werden. Schon dem Auge verrät sich die leichte Angreifbarkeit des Kupfers durch grüngefärbte Abfallfette und durch Flecken von grünen Kupferverbindungen an den Gefässen. P. Pastrovich, der Direktor einer grösseren Wiener Kerzen-, Seifen- und Oleo-Margarinfabrik, berichtet über seine Erfahrungen über praktische Anwendung von Aluminium statt Kupfer. Die Platten der Stearinwarenpressen sind billiger und haltbarer aus Aluminiumblech; Geräte, wie Schöpfer, Rührer u. s. w., aus Aluminium erwiesen sich weit haltbarer als solche aus Kupfer.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Vom April dieses Jahres ab wird im Verlage von Johann Ambrosius Barth in Leipzig eine **„Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie“** erscheinen, die neben der eigentlichen wissenschaftlichen Photographie alle Erscheinungen, die mit der Physik und Chemie der Strahlung zusammenhängen, ganz besonders aber die Spektroskopie, in den Bereich ihrer Betrachtung ziehen wird. Abonnementspreis für den aus 12 Heften bestehenden Band 20 Mk. Die Zeitschrift wird unter besonderer Mitwirkung von Professor H. Kayser in Bonn herausgegeben, von Dr. Englisch-Stuttgart und Dr. Schaum-Marburg.

*) Das Laboratorium ist an allen Wochentagen (ausgenommen Samstag) vormittags 8—12 und nachmittags 2—5 Uhr geöffnet.

Jahrbuch der Elektrochemie. Herausgegeben von Dr. Heinrich Danneel, Privatdozent. 8. Jahrgang, Halle a. S. 1902, Verlag von Wilhelm Knapp. Preis 24,— M.

Die Leser dieser Zeitschrift kennen unsere Ansicht über dieses verdienstvolle Werk aus den früheren Besprechungen bereits hinreichend. Es wird deshalb genügen, wenn wir auf das Erscheinen der neuen Auflage hiermit hinweisen. Die Pflicht der Gerechtigkeit zwingt uns, noch besonders zu konstatieren, dass unter der neuen Redaktion der Ton ein besserer geworden ist. Selbst die Arbeiten der Gegner der modernen Theorieen werden besprochen und vom Standpunkte dieser Theorieen sus heurteilt — was jedenfalls dem Ansehen der Referenten, sowie demjenigen des Werkes förderlicher ist, als die früher so beliebten Worte wie Leithammel, u. s. w.

Niethammer, Professor Dr. f. Elektrotechnisches Praktikum für Ingenieure und Studierende. Mit 523 Abbildungen. Stuttgart, 1902, Verlag von Ferdinand Enke. Preis 9,— M.

Der Verfasser dieses Werkes ist von der gesunden Ansicht ausgegangen, dass für den Praktiker alle Theorie von Uebel ist. Jeder Elektrochemiker, dem die Entwickelung seiner Wissenschaft am Herzen liegt, wird diesen Satz voll und ganz unterschreiben können. — Ist doch an dem Stillstand, der auf dem einst so hoffnungsfreudig begrüssten Gebiete der Elektrochemie nunmehr eingetreten ist, in erster Linie die Thätigkeit der Theoretiker schuld. Jedes einzelne Werk auf chemischem, elektrochemischem und auch elektrotechnischem Gebiete, das von praktischen Gesichtspunkten ausgeht, ist deshalb mit Freuden zu begrüssen. Das vorliegende Buch behandelt nun alle für denjenigen, der sich in die praktische Elektrotechnik einarbeiten will — und jeder Elektrochemiker muss das thun — nötigen Kenntnisse in ausführlicher und klarer Darstellung. Wir können dasselbe mit gutem Gewissen als einen brauchbaren Führer empfehlen.

Les Mois scientifique et Industriel, Paris, Rue nouvelle 8, wird im Laufe dieses Jahres vier grössere Monographien mit reichen bibliographischen Notizen veröffentlichen. Die erste dieser Monographien wird der Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl im elektrischen Hochofen gewidmet sein. Diese Monographie wird eine grosse Zahl von Zeichnungen und Plänen sowie kritische Auslassungen von verschiedenen Persönlichkeiten enthalten. Diese Monographie erscheint bereits Ende dieses Monats. Die zweite Monographie wird sich mit der industriellen Anwendung der Kälte beschäftigen.

Hofmann, Professor Dr. Karl. Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. Leipzig, 1903, Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 1,60 M.

Die merkwürdigen Erscheinungen der sogenannten Radioaktivität haben schon vor einigen Jahren, als Becquerel seine grundlegenden Arbeiten veröffentlichte, das Interesse der weitesten Kreise erregt, und die wissenschaftliche Erforschung derselben hat in kurzer Zeit eine grosse Anzahl neuer Thatsachen zu Tage gefördert, die uns erkennen lassen, dass wir heute am Beginn einer neuen Richtung in der Entwickelung unserer wissenschaftlichen Kenntnisse und Anschauungen stehen.

Wenn es unter diesen Umständen der Verfasser unternommen hat, durch vorliegendes Werk die Kenntnisse von den radioaktiven Stoffen und ihren Wirkungen auch in den Kreisen zu verbreiten, die diesem Gebiete bisher fern gestanden, so hat er sich damit sicherlich eine sehr verdienstvolle Aufgabe gestellt. Das Werk enthält einen vollständigen Ueberblick über unser gesamtes Wissen von den Erscheinungen der Radioaktivität und zwar in kurzer, prägnanter Darstellung. Trotz dieser Kürze wird es jedoch auch für denjenigen von Nutzen sein, der sich eingehend über das vorliegende Gebiet unterrichten will oder der es durch eigene Forschungen weiter auszubauen gedenkt. Es bietet nämlich in seinen Fussnoten eine äusserst vollkommene und sorgfältig zusammengestellte Litteraturübersicht dar, auf Grund deren sich ein intensives Eingehen auf den Stoff ohne weiteres ermöglichen lässt.

GESCHÄFTLICHES.

Die Firma C. Conradty, Nürnberg, Fabrik elektrischer und galvanischer Kohlen, hat die Fabrikbetriebe der Nürnberger Beleuchtungskohlenfabrik Julius Fuchs in Doos und Burgfarnbach mit allen Liegenschaften, Maschinen, Vorräten und Schutzmarken käuflich erworben.

Metallurgische Werke, Gesellschaft für elektrochemische, elektrotechnische und Maschinenbauindustrie m. b. H., Bingen. Gegenstand des neuen Unternehmens ist Herstellung und Vertrieb aller mit der elektrotechnischen, elektrochemischen und Maschinenbauindustrie in Verbindung stehenden Gegenstände. Das Stammkapital beträgt 100000 Mk. Geschäftsführer ist Herr Arthur Scharnke, Ingenieur. Auf das Stammkapital haben die Gesellschafter folgende, nicht in Geld zu leistende Einlagen übernommen: Bürgermeister August H. Mies von Büdesheim und Eduard Mies zu Karlsruhe 50 pCt. der Erträgnisse aus der Verwertung eines an die Elektro- und Photochemische Industrie, G. m. b. H. zu Berlin, übertragenen Verfahrens zur Herstellung einer Quecksilbersicherung; diese beiden Einlagen werden von den Gesellschaftern auf 15000 Mk. geschätzt; Ingenieur Arthur Scharnke die Verwertung eines von ihm erfundenen, in Deutschland zum Patent angemeldeten bezw. als Gebrauchsmuster geschützten Werkzeugs zum Werte von 10000 Mk.; die Elektro- und Photochemische Industrie, G. m. b. H. zu Berlin, die Verwertung eines Verfahrens zur Herstellung metallischer Ueberzüge aus Blei und Zinn auf elektrolytischem Wege und eines Verfahrens zur Herstellung einer Quecksilbersicherung. Diese beiden Einlagen werden von den Gesellschaftern auf 20000 Mk. geschätzt.

Das Technikum Mittweida, ein unter Staatsaufsicht stehendes höheres technisches Institut zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im verflossenen 36. Schuljahre 3610 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratorium) etc. sehr wirksam unterstützt. Das Sommersemester beginnt am 16. April, und es finden die Aufnahmen für den am 17. März beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang März an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen, ca. 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehr-Fabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme. Das Technikum Mittweida erhielt anlässlich der Sächs.-Thür. Ausstellung zu Leipzig die höchste Auszeichnung, die Königl. Sächs. Staatsmedaille, »für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen«.

PATENT - ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patente.

Kl. 21 c. A. 9155. Elektrodynamisches Messgerät mit Eisen im magnetischen Felde. Akt.-Ges. Mix & Geneet, Berlin.

Kl. 12 a. D. 13 112. Apparat zur Herstellung, Anreicherung und eventuellen Reinigungen von Salzlösungen. B. Deffner, Basel.

Kl. 12 i. G. 17 086. Apparat zur Elektrolyse von Wasser. P. Garuti, Tivoli, Ital.

Kl. 12 i. T. 8134. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten perchloraten. R. Threfall, Birmingham.

Kl. 48 a. W. 19 599. Verfahren zur Verhütung des Ausblühens und Rostens von galvanisch plattierten Gegenständen. Chr. Weber, Berlin.

Erteilungen.

Kl. 40 a. 139 847. Amalgamator. William Felix Bedell, Theodore F. Adams and Duncan Mc. Phail, Kaslo, Kanada; Vertr.: O. Siedentopf, Pat.-Anwalt, Berlin SW. 12.

Kl. 21 b. 139 926. Thermo-Element. Dr. G. Paul Drossbach, Freiberg i. S.

Kl. 21 f. 140 088. Verfahren zur Gewinnung eines Stoffes zur Herstellung elektrischer Glühkörper. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 40 a. 140 032. Verfahren zum Kondensieren destillierbarer Metalle. John Armstrong, London; Vertr.: Henry E. Schmidt, Pat.-Anw., Berlin SW. 61.

Kl. 48 b. 139 998. Vorrichtung zur Herstellung gleichmässiger Metallüberzüge von bestimmter Dicke auf Draht. Knipping & Hohage, Altena i. W.

Kl. 12 n. 140 317. Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. Dr. P. Ferchland, Halle a. S., Freiimfelderstr. 6.

Kl. 21 b. 140 138. Sammlerelektrode mit sickzackartig gestaltetem und mit Durchbrechungen versehenem, leitendem Masseträger. Fa. Konrad Tietze, Berlin.

Kl. 21 f. 140 323. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht; Zus. z. Pat. 133 701. Eberhard Sander, Berlin, Burgstr. 5.

Kl. 48 a. 140 174. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung dichter und glatter Metallniederschläge unter Verwendung von um eine senkrechte Achse sich drehenden Kathoden. Herbert Chempion Harrison, London; Vertr.: A. Rohrbach, M. Meyer und W. Binduwald, Pat.-Anwälte, Erfurt.

Kl. 21 f. 140 364. Elektrische Lampe mit leitender Gas- oder Dampfsäule. Peter Cooper Hewitt, New-York; Vertr.: H. Neuhart, Pat.-Anw., u. F. Kollm, Berlin NW. 6.

Kl. 21 f. 140 378. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leitkörper. Eberhard Sander, Berlin, Burgstr. 5.

Kl. 21 f. 140 468. Verfahren zur Herstellung eines Osmiumleuchtfadens; Zus. z. Pat. 138 135. Oesterreichische Gasglühlicht- und Elektrizitätsgesellschaft, Wien; Vertr.: C. Fehlert, G. Loubier, Fr. Harmsen u. A. Büttner, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

Kl. 21 h. 140 833. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme von einem der thermo-elektrisch wirkenden Körper nach der Erregungsstelle hin geleitet wird.

Kl. 21 f. 140 837. Verfahren zur Gewinnung eines Stoffes zur Herstellung elektrischer Glühkörper; Zus. z. Pat. 14 088. Siemens & Halske, A.-G. Berlin.

Kl. 21 c. 140 730. Sicherungspatrone für elektrische Leitungen. Siemens & Halske Akt.-Ges. Berlin.

Kl. 21 b. 140 834. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme den wirksamen Körpern durch einen Wärmeüberträger zugeführt wird. Albrecht Heil, Frankfurt a. M.

Kl. 12 i. 141 187. Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

Kl. 40 a. 141 225. Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Bleis aus verbrauchten Sammlerbatterien durch Verschmelzen mit Kohle und Flussmitteln. E. A. Sperry, Cleveland.

Kl. 12 i. 141 372. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen. Elektricitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12 i. 141 452. Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten. Peter Spence & Sons Ltd. u. Dr. E. Knecht, Manchester.

Kl. 21 f. 141 353. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht; Zus. z. Pat. 137 569. E. Sander, Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 g. 191 349. In einem Isolierbecher von quadratischem Querschnitt eingebauter gewickelter Kondensator. Telephon-Apparat-Fabrik Petsch, Zwietusch & Co. vorm. Fr. Welles, Charlottenburg.

Kl. 21 b. 191 571. Akkumulatorenelement, bei dem die negative Elektrode gleichzeitig als Behälter für die positive Elektrode und den Elektrolyt dient. Wilhelm Heym, Berlin, Schiffbauerdamm 15.

Kl. 21 b. 192 011. Galvanisches Element, bestehend aus zwei Zinkplatten, einer Kupferplatte und einer Filzeinlage, welche zusammengenäht sind. H. Th. Biermanns, Wiesbaden, Karlstr. 18.

Kl. 21 b. 192 878. Apparat zum Erhitzen des Wassers mittels des elektrischen Stromes, bestehend aus übereinander gelegten, aus Porzellan oder ähnlichem Material hergestellten Steinen, welche zwecks Durchfliessens des Wassers und Einlegens elektrischer Drähte Löcher oder Röhren besitzen. Arthur Edwin Greville u. Arthur William Greville, Silverthorne; Vertr.: Paul Rückert, Pat.-Anw., Gera, Reuss.

Kl. 21 b. 193 151. Trockenbatterie mit leitendem Mantel. American Electrical Novelty & Mfg. Co. G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21 b. 193 195. Elektrische nasse Batterie, bei der die entstandenen schwerlöslichen Salze nicht zu den Braunsteinhentel gelangen und die Batterie dadurch unwirksam machen können. Jaussen & Fügner, Hannover.

Kl. 21 c. 194 362. Isolierkörper zur Aufnahme elektrischer Leitungen, mit einem mit einer Legierung von Blei und Antimon überzogenen Eisenmantel. Bergmann-Elektrizitäts-Werke Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 c. 194 363. Isolierkörper zur Aufnahme elektrischer Leitungen mit einem mit einer Legierung von Blei und Zinn überzogenen Eisenmantel. Bergmann Elektrizitäts-Werke Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 b. 194 040. Trockenelement zum Selbstfüllen mit lösbarem Unterteil aus Isoliermaterial. Th. Schwartz, Hamburg.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 57.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. **Heft 2.** **Mai 1903.**

ÜBER DIE NATUR DER ELEKTRONEN.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Die Lehre von den Elektronen hat ihre Erfolge dem Umstande zu verdanken, dass sie für gewisse elektrische und optische Erscheinungen, die bisher einer Erklärung wenig zugänglich erschienen, eine Theorie, die wenigstens einigermassen der Schwierigkeiten Herr wird, aufzustellen ermöglichte. Es erhebt sich daher die Frage, ob es nicht möglich ist, diesen Vorteil zu erreichen und doch den Konflikt, in welchem sie mit den bisherigen Anschauungen steht, zu vermeiden. Das kann aber nur geschehen, wenn man in den Bahnen, welche Maxwell eingeschlagen hat, streng weitergeht.

In den Molekülen befindet sich ausser den Atomen noch der Aether. Es ist daher zu untersuchen, wie er sich zur Bewegung der Atome verhält. Die Bewegung der letzteren ist keine einfache, sondern aus schwingenden und drehenden zusammengesetzt, in komplizierten Molekülen jedenfalls eine cyklische, wie bereits an anderen Stellen (cfr. Mechanik der Atome) erwähnt. Dieselben sind adiabatisch cyklische Systeme. Durch diese Art der Bewegung entstehen notwendigerweise Wirbel im Aether, wie man sie ähnlich leicht durch Rühren mit einem festen Gegenstand, z. B. Stab, in einer beliebigen Flüssigkeit erzeugen kann. Bekanntlich soll v. Helmholtz zuerst die Wirbel in der Tasse beim Umrühren von Kaffee und Milch studiert haben.

Das Vorhandensein von Aetherwirbeln in den Molekülen kann also als sicher gelten. Diese Wirbel sind cyklische Systeme und haben die Eigenschaften solcher. Sie haben vor allem eine gewisse Selbständigkeit und können auch getrennt von den Atomen fortexistieren. Sie sind der Ortsänderung fähig, und ihre Bewegung erfolgt um ein eigenes Centrum, von welchem aus ihre Energie in den Aether sich fortpflanzt. Sie bilden also ein Kraftfeld in diesem. Sie entstehen auf Kosten der kinetischen Energie der Atome, bilden einen Teil der innern Energie der Moleküle, und ihre Energie ist wieder in kinetische Energie der Atome umwandelbar.

Diese Wirbel sind nun in ausgezeichneter Weise befähigt, die Funktionen zu erfullen, für welche man die Elektronen erfunden hat, ohne dass es nötig wäre, das fest begründete System der mechanischen Wärmetheorie und der Maxwell'schen Theorie des Elektromagnetismus und des Lichts mit unwahrscheinlichen Hypothesen zu verquicken.

Es müsste also zunächst die materielle Natur der Elektronen aufgegeben werden. Das kann nicht schwer fallen, da ohnehin schon über ihre Masse erhebliche Bedenken bestehen. So ist nach Stark*) das Elektron

*) Stark, Joha. Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902.

ein räumlich abgegrenzter Teil des Aethers. Die Energie des Aethers besitzt in ihm eine gewisse Form und zwar stellt dasselbe einen Wirbel im Aether dar. Soweit würde es also den von mir aus der Elektrizitätserzeugung im galvanischen Element und aus der Maxwell'schen Theorie gezogenen Folgerungen entsprechen, dass die Elektrizität aus einzelnen Impulsen besteht und cyklischer bezw. vektorieller Natur ist.

Es sollen indessen die Elektronen unvergänglich sein. Nun hat aber v. Helmholtz gezeigt, dass sich Wirbelbewegungen nur dann unverändert erhalten, wenn in dem Medium eine jede Reibung ausgeschlossen ist. Dann sind aber auch nur die ursprünglich in Wirbelbewegung versetzten Teilchen in Bewegung und bleiben es auch beim Fortschreiten des Wirbels. Die Umgebung ist in keiner Weise an der Wirbelbewegung beteiligt, sondern in Ruhe.

Gegen diese Bedingung verstösst wieder Stark, indem er sagt: »Ist das Elektron ein Wirbel, so ist ja um seinen Körper herum der Aether ebenfalls in Bewegung und zwar in Cirkulation.« Damit ist indirekt die Reibung zugegeben und die Permanenz des Wirbels aufgegeben. Der Aether kann überhaupt nicht als völlig reibungslos gelten. Stark fährt nun fort: »Die durch diese (die Cirkulation) bestimmte Energie nimmt vom Elektron weg bis in unendliche Entfernung ab zu Null, die gesamte in dieser Weise auf das Elektron oder Ion centrierte Menge potentieller Energie besitzt einen endlichen Wert.«

Es wird also Energie von dem Elektron fortgeleitet, die an dem Orte, wo sie absorbiert wird, wieder in Erscheinung tritt. Seine Energie kann also nicht unveränderlich sein. Demnach werden dem Elektron zwei Eigenschaften zugeschrieben, die absolut unvereinbar sind. Nämlich einmal, dass seine Energie keine Einbusse erleidet, und dass es doch durch Abgabe von Energie an das Medium ein Kraftfeld um sich bildet, speziell ein solches elektrischer Spannung.

»Aus der räumlichen Variation dieser Energie ergeben sich Kräfte,« heisst es ferner, sowie: »Die auf ein Elektron oder Ion centrierte Energiemenge ist nicht eine zeitlich konstante Grösse, sondern kann vermehrt oder vermindert werden durch Energiezufuhr von aussen oder durch Energieabgabe nach aussen.« Damit kann man sich wieder völlig einverstanden erklären. Die in einem solchen Wirbel aufgespeicherte Energie hat nur dann eine Bedeutung, wenn sie sich nach aussen geltend macht, andernfalls ist es eine völlig müssige Frage, welche Form sie hat.

Gegen die Annahme, welche von Maxwell, v. Helmholtz u. a. gemacht wurde, dass die Lichtemission auf Atomschwingungen beruhe, wurde geltend gemacht, dass nach den Berechnungen die schwingende Masse nur etwa den tausendsten Teil eines Wasserstoffatoms betragen könne. Diesem Argument gegenüber möchte ich auf eine Bemerkung verweisen, die schon früher von Lodge gemacht wurde. Derselbe sagt: »Die Wellen des sichtbaren Lichts sind, falls sie durch elektrische Oscillationen in Atomen erzeugt werden, jedenfalls nicht auf einfache Oscillationen in leitenden Kugeln zurückzuführen, sondern auf ein Hin- und Herwallen der Ladung in leitenden Bahnen, ähnlich wie bei dem Stromkreis der Leidener Flasche. Wahrscheinlicher ist es aber, dass die Schwingungen, die gewöhnliches Licht erzeugen, mechanische Schwingungen der Atome sind, und dass die elektrische Störung, welche sie begleitet und auf welche unsere Netzhaut reagiert, nur eine Nebenerscheinung ist.«

Die Lichtemission braucht dementsprechend nur auf die Schwingungen der mit der Bewegung der Atome kombinierten Aetherwirbel (sog. Elektronen) zurückgeführt zu werden, damit die Schwierigkeiten ohne weiteres gehoben sind.

Auch die Röntgenstrahlen sind nach Stark auf Aetherimpulse zurückzuführen. Das ist erklärlich, denn es besteht zwischen den Kathodenstrahlen, welche die elektrische Bewegung im Aether wohl in reinster Form darstellen, und den Röntgenstrahlen kein grosser Unterschied. Beide sind nur Modifikationen einer bestimmten Bewegung, da nicht nur die Röntgenstrahlen aus Kathodenstrahlen hervorgehen, sondern auch ihrerseits wieder Kathodenstrahlen erzeugen können. Der elektrische Impuls der Kathodenstrahlen besteht in einem mit grosser Geschwindigkeit den Aether durcheilenden Wirbel.

Dass die in Leitern, z. B. Metallen fortgepflanzte elektrische Bewegung völlig gleichartig sei mit der in den Kathodenstrahlen, also nur auf wandernden Elektronen beruht, wie dies deren Theorie verlangt, dem widerspricht ausser anderem das Verhalten gegen den Magneten. Zwar vermag ein Kathodenstrahlenbündel eine kleine, sehr leicht bewegliche Magnetnadel abzulenken. Der Effekt ist aber ein wesentlich anderer, wenn eine gleichgrosse elektrische Energie einen metallischen Leiter durchsetzt, so dass

Hertz glaubte, aus diesem Umstande den Schluss ziehen zu können, dass die Kathodenstrahlen mit der Fortpflanzung der Elektrizität im Vakuum selbst nichts zu thun hätten.

Die Theorie, welche die Elektronen als unveränderliche Gebilde betrachtet, ist eben völlig ausser Stande, von den spezifischen Einflüssen, welchen sie fortwährend und überall von Seiten des Mediums, in dem sie sich befinden oder welches sie durchsetzen, unterliegen, Rechenschaft zu geben.

Sehr stark tritt ein hoher spezifischer Einfluss z. B. hervor, wenn die an sich nur geringe Leitfähigkeit der Gase durch eines der bekannten Mittel, wie Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Kathoden - Röntgen-Bequerelstrahlen oder Erhitzen stärker hervorgerufen wird (Ionisation), ebenso wie der Einfluss der Umgebung (Metalle) hierbei unverständlich bleibt. Das Auftreten dieser Leitfähigkeit ist zunächst ganz allgemein mit Energieänderungen verbunden, indem von dem Erreger (Ionisator) solche an das leitend gemachte Gas abgegeben wird, dessen Moleküle demnach eine Aenderung ihrer inneren Energie erleiden. Da sich diese Leitfähigkeit spontan wieder verliert bezw. auf ihren natürlichen geringen Wert sinkt, so ist ferner, um sie stationär zu erhalten, eine dauernde Einwirkung des Erregers notwendig.

Das Problem der Leitung in einem beliebigen Medium wird überhaupt nur durch eine solche Theorie eine befriedigende Lösung finden, welche der Wechselwirkung zwischen Atomen des Mediums und den Aetherwirbeln der elektrischen Kraft ausgiebigste Rechnung trägt, was man von der Elektronentheorie in ihrer jetzigen Form nicht behaupten kann. Sie ist zu einseitig, daher vermag sie auch die Beziehungen, welche zwischen Wärme und Elektrizität bestehen, wie Peltiereffekt und Thomsoneffekt, nicht befriedigend zu erklären noch auch die Entstehung von Wärme bezw. Elektrizität beim chemischen Prozess, z. B. im galvanischen Element.

Zum bessern Verständnis der Wechselwirkung zwischen elektrischer Kraft und den Atomen des Mediums ist zunächst die Klarstellung einiger Begriffe nötig, besonders der Absorption bezw. Dämpfung. Eine gerichtete Bewegung im Kraftfeld (Welle, Impuls, Wirbel) kann einem darin befindlichen mechanischem System (Atom, Molekül, Aetherwirbel etc.) entweder ganz oder teilweise mitgeteilt werden oder daran vorbeigehen. Jedem solchen System kommt also eine für die spezielle Energiegattung spezifische Kapazität zu, die von dem Werte 0 bis zu dem von den Umständen abhängigen Sattigungswerte varriiert.

Eine bestimmte Bewegungsform wird also dann unverändert passieren, wenn die Kapazität 0 ist oder bereits Sättigung eingetreten ist. Ist dieses nicht der Fall, so wird von dem System ein entsprechender Teil der Bewegung angenommen oder absorbiert. Hierbei sind wieder drei Fälle möglich. Erstlich: die mitgeteilte Energie wird von dem System in andere Energie umgewandelt, z. B. Licht oder Elektrizität in Wärme, das nennt man »konsumptive Dämpfung«; oder zweitens: die Energie behält ihren Charakter und wird, nachdem eine gewisse Sättigung eingetreten, weitergegeben — konservative Dämpfung, Resonation. Drittens kann die Energie teilweise in andere Form übergeführt werden, teilweise erhalten und weitergegeben werden, was die Regel sein wird. Ist die zugeführte Energie nicht gleichartig, z. B. weisses oder gemischtes Licht, so kann unter Umständen nur eine bestimmte Art absorbiert werden — selektive Absorption.

Die Stärke der Absorption, also der Abgabe der Energie im Kraftfelde, hängt aber nicht nur von der Kapazität der einzelnen Systeme ab, sondern auch von deren Dichte (Zahl in der Raumeinheit), sowie endlich von der Intensität und Extensität der mitgeteilten Energie.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Erörterung ergiebt nun: Die Atome bringen im Aether durch ihre cyklische Bewegung Wirbel desselben hervor. Dieser Bewegung kommt als Cykel eine gewisse Selbständigkeit zu (Elektron). Die Bewegung der wirbelnden Aethermasse ist von verschiedener Intensität (Spannung). Jeder Cykel repräsentiert ein elektrisches Elementarteilchen (Elektron) oder elektrischen Impuls, wenn dieses in translatorischer Bewegung begriffen ist. Ebenso wie aus Atombewegung entstanden, kann es wieder in solche übergehen. Der Wirbel pflanzt sich im Aether mit grosser Geschwindigkeit fort und bildet ein Kraftfeld in diesem. Er repräsentiert einen Teil der inneren Energie der Moleküle. Durch ungleichmässige Verteilung der Energie im Kraftfelde entstehen Druck und Zugspannungen zwecks Ausgleich der Differenzen. Dadurch kommen Kräfte zustande, welche eine translatorische Bewegung der Wirbel bewirken und ponderomotorische Wirkungen äussern.

Bei den chemischen Prozessen, wo die

Atome eine andere Anordnung und demgemäss auch eine andere Bewegungsart erhalten, können die bestehenden Wirbel als solche nicht erhalten bleiben, sondern werden frei. Vielleicht ist auch die Umlagerung der Atome zum Teil mit Wirbelbildung im Aether verknüpft. Die freigewordenen Wirbel pflanzen sich als elektrischer Impuls im Leiter fort, für jede Valenz je einer (Faraday'sches Gesetz). Ist kein Leiter vorhanden, so geben sie in kinetische Energie der Atome über (Verbindungswärme). Beim Durchgang durch einen Elektrolyten büssen die Elektronen einen der Zersetzungsarbeit äquivalenten Betrag ihrer Energie (Spannung) ein. Auf jede Valenz entfällt die Wirkung eines Elektrons.

Für die metallischen Leiter ergiebt sich folgendes: Die freien Metallatome sind für dauernde cyklische Bewegung elektrischer Art wenig geeignet, denn ein freier beweglicher Körper wird durch einen Bewegungsantrieb in grader Linie mit gleichbleibender Geschwindigkeit fortbewegt. Damit eine schwingende Bewegung oder Centralbewegung (Cykel) zustande kommt, muss eine elastische Kraft oder Centripetalkraft wirken, welche ihn bei der Ablenkung aus der Ruhelage wieder in diese zurücktreibt bezw. Centralbewegung bedingt. Daraus erklärt sich die Unfähigkeit der Metalle, rasche elektrische Schwingungen fortzuleiten (Impedanz). Ein stationärer Strom durchfliesst daher den ganzen Querschnitt des Leiters, während Wechselströme an der Oberfläche bleiben, um so mehr, je rascher die Zahl der Wechsel in der Zeiteinheit.

Für die Bewegungen im Kraftfeld, welche, infolge ungleichmässiger Verteilung der Energie der elektrischen Wirbel, Spannungsdifferenzen aufweisen, gelten folgende Formeln: Ist v die Geschwindigkeit eines Wirbels (Elektrons) bei Einwirkung der Krafteinheit und V seine Geschwindigkeit bei Einwirkung der Kraft F, so ist $V = v \cdot F$. Ist e die elektrische Energie eines Elektrons und N deren Zahl in der Raumeinheit, so ist die Feldstärke $I = N \cdot e$. Ist P der Wert des Potentials, an einer bestimmten Stelle bezogen auf die Einheit der im Wirbel enthaltenen elektrischen Energie, so ist $\frac{dP}{dx}$, $\frac{dP}{dy}$, $\frac{dP}{dz}$ das Potentialgefälle im Raum. Bewegt sich ein Elektron von der Energie e auf einer Strecke r und ist $\frac{dP}{dr}$ das Potentialgefälle auf dieser, so erhält es die kinetische Energie $\frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \int_0^r \frac{dP}{dr} dr$. (Unter Masse des Elektrons ist die im Wirbel befindliche Menge des Aethers zu verstehen.)

Es kommt hierbei in Abzug ein kleiner, seinem Werte nach noch nicht bestimmter Betrag, welcher in magnetische Energie durch die Selbstinduktion (Induktanz) übergeht. Ebenso wie im Leiter muss die bewegte elektrische Energie auch hier im umgebenden Felde Magnetkraftlinien erzeugen, welche ihrerseits einen sekundären Strom induzieren. Der Koeffizient der Selbstinduktion (L) ist bestimmt durch die Stärke des ursprünglichen Stromes und die Magnetisierbarkeit des Feldes.

Die kinetische Energie, welche das Elektron auf diese Weise erlangt, ist ähnlich wie bei einem fallenden Steine etc. abhängig von der Triebkraft (Potentialgefälle) und der durchlaufenen Strecke freien Weges. Die Formeln sind den Fallgesetzen entsprechend. Diese kinetische Energie kann an die Atome bezw. Moleküle übertragen werden, wobei Wärme- bezw. Lichterscheinungen auftreten, eventuell aber auch mechanische Wirkungen, wie man sie an den Kathodenstrahlen beobachten kann. Der dunkle Raum nächst der Kathode entspricht der freien Weglänge der Aetherwirbel (negativen Elektronen), das negative Glimmlicht der ersten ausgiebigen Absorption der Wirbel von Seiten der Atome und Moleküle, die abwechselnd hellen und dunklen Schichten des positiven Lichtes der Absorption bezw. freien Bewegung der negativen Elektronen.

Die Annahme, dass die bereits erwähnte künstliche Steigerung der geringen Leitfähigkeit der Gase auf der Bildung von Elektronen beruht, lässt sich nicht beweisen. Es ist dies ein der elektrolytischen Dissoziation nachgebildeter Prozess, der, wie diese, unhaltbar ist. Die Leitfähigkeit hat, wie die Metalle zeigen, mit Elektronenbildung nichts zu thun. Diesen gegenüber zeichnen sich die Dielektrika dadurch aus, dass sie die elektrische Energie absorbieren, also festhalten unter Vermehrung ihrer inneren Energie, freilich nur unter Herstellung eines Zwangszustandes, d. h. Tendenz zur Rückkehr in den ursprünglichen Zustand. Es ist klar, dass, sobald das Maximum der Kapazität überschritten ist, es zur Entladung kommt bezw. Zerstreuung. Eine vermehrte Leitfähigkeit der Gase kann sonach eintreten bei normaler Kapazität, aber Uebersättigung oder bei Verminderung der Kapazität, meist

tritt wohl das letztere ein. Dass es sich hierbei um keine spezifisch-elektrischen Prozesse handelt, geht schon daraus hervor, dass die Hitze denselben Effekt hat wie elektrische Erreger.

Die dualistische Auffassung der Elektrizität ist aus den statischen Erscheinungen auf die Elektrolyse übertragen worden, sie findet in dieser selbst keine Stütze, wie ich früher schon gezeigt habe. Aber auch eine grosse Zahl der anderen elektrischen Vorgänge findet in der unitarischen Auffassung eine viel einfachere Erklärung. Zu den bereits erwähnten Erscheinungen im Vakuum möchte ich hier nur zwei Beispiele noch anführen.

Eine Metallplatte erhält bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte eine positive Ladung, eine negative Ladung derselben wird zerstreut. Lenard zeigte, dass eine derartig bestrahlte Platte Kathodenstrahlen aussendet. Der Prozess ist so aufzufassen, dass die Leitfähigkeit der Luft über der Platte eine Steigerung zeigt, infolgedessen wird ein Teil der normalen (negativen) Ladung zerstreut, welche als Kathodenstrahlen fortgeht. Die Platte zeigt eine verminderte Ladung, also positive Elektrizität. Da die Ladungen an der Oberfläche sitzen, so müssen die Strahlen diese selbst treffen, nicht etwa parallel vorbeistreichen, sonst ändert sich der Effekt. Weiterhin sei erwähnt die Entladung der Leydener Flasche. Diese lässt sich vergleichen mit zwei Gummiballons, welche durch eine Röhre mit Hahn verbunden sind. Das Gummi entspricht dem Dielektrikum. In den einen Ballon soll Wasser unter erhöhtem Druck hineingepumpt werden — negative Ladung. Das Gummigerät in Spannung, was der dielektrischen Verschiebung entspricht. Der andere Ballon enthalte zwar auch Wasser, doch sei so viel herausgepumpt, dass ein negativer Druck darin herrscht — positive Ladung. Wird jetzt der Hahn geöffnet, so strömt Wasser aus dem Ballon, wo Ueberdruck herrscht, in den anderen hinein. Infolge des Beharrungsvermögens der Wandung wird aber mehr Wasser überströmen als zum Druckausgleich erforderlich ist, und so wird erst nach einigem Hin- und Herwogen der Flüssigkeit das Gleichgewicht sich herstellen. In gleicher Weise zeigen die Belegungen der Flasche eine abwechselnd negative und positive Ladung in abnehmendem Grade. Die Entladung ist also eine oscillatorische. Die Kapazität (Fassungsvermögen) S der Gummiballons ist umgekehrt proportional der Elastizität oder Starrheit E; je nachgiebiger sie sind, um so mehr vermögen sie zu fassen, also $S = \frac{1}{E}$. Der andere Schwingungsfaktor nämlich, die Dichtigkeit (Beharrungsvermögen) des elastischen Mediums, entspricht der Gummimasse der Wandungen. Dieser Faktor ist bei der elektrischen Energie gegeben durch die Selbstinduktion L (Induktanz), welche von der durch die magnetische Permeabilität M bestimmten magnetisierbaren Masse des Mediums abhängt. Die Kapazitat S ist der reziproke Wert der Elastizität, welche von der Dielektrizitätskonstanten K bestimmt wird, indem diese die Nachgiebigkeit des Mediums gegen die elektrische Verschiebung charakterisiert. Man erhält also als Schwingungsdauer $T = 2\pi\sqrt{L \cdot S}$, Fortpflanzungsgeschwindigkeit $V = c\sqrt{K \cdot M}$. Die Einfachheit der Erklärung bei der unitarischen Auffassung springt in die Augen. Dieser Entladungsprozess ist von grosser Wichtigkeit, indem er die Grundlage für die Versuche von Hertz, die elektromagnetische Lichttheorie und die Telegraphie ohne Draht, bildet. Auch bei der Lichtemission sind es ja nur die negativen Elektronen, welche schwingen.

Als Resultat der Auseinandersetzung ergiebt sich: Für die Fortpflanzung der Elektrizität, für die optischen Erscheinungen, sowie für das Faraday'sche Gesetz in der Elektrolyse bildet der Elektronenbegriff ein brauchbares Mittel, sobald man ihn in der skizzierten Weise modifiziert, also das Elektron nicht als materielles Elementarteilchen auffasst, sondern als einen Bewegungszustand im Aether (Wirbel), der um ein der Ortsänderung fähiges Centrum erfolgt, ein Kraftfeld bildet, Schwankungen seines Energiegehaltes zeigt, aus Atombewegung hervorgeht und in solche zurückverwandelt werden kann. Dafür, dass die Leitfähigkeit in Elektrolyten und Gasen auf Elektronenbildung (Ionisation) zurückzuführen ist, lässt sich nicht nur kein Beweis erbringen, sondern eine solche Annahme kann gar nicht richtig sein, u. a. schon deshalb, weil dann die spezifischen Wirkungen des Mediums sich völlig der Erklärung entziehen. Die unitarische Auffassung der Elektrizität ist einfacher und logischer als die dualistische und daher dieser vorzuziehen.

Die Entwicklung des Elektronenbegriffs nimmt, wie sich aus dem Buche von Stark ergiebt, einen Verlauf, der hoffen lässt, dass die noch bestehendeu Differenzen einen befriedigenden Ausgleich bei gutem Willen bald finden werden.

DER JUNGNER-EDISON'SCHE AKKUMULATOR.[1]

Vor kurzem brachte eine schwedische Tageszeitung, »Nya Dagligt Allahanda«, eine historische Darstellung der Streitfrage betreffs der Priorität des Jungner-Edisonschen Akkumulators, aus der hervorgeht, dass der schwedische Chemiker Dr. W. Jungner schon im Laufe der Jahre 1896—1900 verschiedene Entdeckungen und Erfindungen auf dem Gebiete der Elektrochemie gemacht hat, die allgemeine Aufmerksamkeit erweckten. Seine Absicht ging dahin, einen wirklich haltbaren und wirksamen Akkumulator zu konstruieren, der den Anforderungen der modernen Elektrotechnik entspräche.

Bekanntlich ist ja der Bleiakkumulator, die einzige im Handel bekannte Akkumulatorform, trotz der zahllosen Patente, die auf seine Verbesserung hinzielen, ein recht unvollkommener Apparat, der schon nach kurzem Gebrauch seine vielfachen Mängel zeigt. Ausserdem ist sein Wirkungsgrad hinsichtlich der Elektrizitätsmenge, die er aufspeichern kann, recht gering und er wird durch unvorsichtige Behandlung leicht verdorben. Daher ist denn auch die Anwendung des Bleiakkumulators im Automobil-, Telephon-, Telegraphen- und Beleuchtungswesen ein recht missliches Ding.

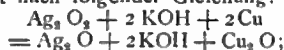
Jungner erkannte, dass alle diese Uebelstände daher rühren, dass die chemische Zusammensetzung sowohl der Bleiplatten als des Elektrolyten bei der Ladung und Entladung Veränderungen erleiden, und dass gleichzeitig ihr Volumen modifiziert wird. Aus diesem Grunde hob er schon im Jahre 1896 hervor, dass das ganze System aufzugeben sei, und dass die Lösung der Frage darauf beruhe, ob man Platten und Elektrolyten finden könne, die derart beschaffen wären, dass die Platten zwar aktiv als Stromerzeuger wirken, jedoch in der Flüssigkeit unlöslich sind; die Flüssigkeit darf keinerlei Veränderung erfahren.

Schliesslich fand er in den Jahren 1897 und 1898, was er suchte, und liess im Jahre 1899 seine Erfindung in Schweden und anderen Ländern patentieren. Jungner definierte seinen Patentanspruch in aller Kürze folgendermassen: »Ein Akkumulatorensystem, bei dem der Elektrolyt aus Kaliumhydrat in wässriger Lösung besteht; die Platten bestehen aus pulverisierten Metallen oder Metalloxyden, die in der Lösung unlöslich sind und eine hinreichende elektrische Spannung liefern.«

[1]) Nach »Elektroteknisk Tidsskrift«, Kopenhagen.

Bei der einen Form, die Jungner seinen Akkumulatoren giebt, wird in einem viereckigen Nickelrahmen Silbersuperoxyd (Ag_2O_2) in Verbindung mit einer klebrigen Masse angebracht, die imstande ist, die Porosität zu erhöhen; diese Elektrode bildet den positiven Pol. Die Kathode besteht aus einem Kupfergitter, in dem metallisches Kupfer nach besonderem Verfahren zusammengepresst wird, entweder auf elektrolytischem Wege oder mit mechanischen Mitteln. Die Platten von verschiedener Polarität werden mit Hilfe von Asbestpapier von einander getrennt; dasselbe wird mit einer Lösung von Kalilauge befeuchtet. Das Ganze ist in einem Ebonitkasten angebracht.

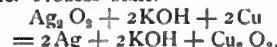
Gas wird nur dann entwickelt, wenn das Element überladen wird. Die Entladung verläuft nach folgender Gleichung:



$$Ag_2O_2 + 2\,KOH + 2\,Cu = Ag_2O + 2\,KOH + Cu_2O;$$

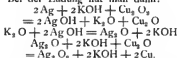
man findet also auf der rechten Seite der Gleichung dieselbe Menge Kalilauge wieder.

Bei weitergehender Entladung findet folgender Prozess statt:



$$Ag_2O_2 + 2\,KOH + 2\,Cu = 2\,Ag + 2\,KOH + Cu_2O_2.$$

Bei der Ladung hat man dann:



$$2\,Ag + 2\,KOH + Cu_2O_2 = 2\,AgOH + K_2O + Cu_2O$$
$$K_2O + 2\,AgOH = Ag_2O + 2\,KOH$$
$$Ag_2O + 2\,KOH + Cu_2O = Ag_2O_2 + 2\,KOH + 2\,Cu.$$

Mit dieser Zusammensetzung soll Jungner eine Kapazitat von 40—50 Wattstunden pr. kg erzielt haben.

Wie die Erfahrung seitdem gezeigt hat, war Jungner's Annahme richtig. Sein letztes Patent (und später das Edison'sche) bezieht sich denn auch nur auf einige Einzelheiten seiner ersten Erfindung. Hauptsächlich hat Jungner für seine Akkumulatoren Kadmium, Kupfer, Eisen, Mangan, sowie Silber- und Nickeloxyd verwandt. Nachdem der Erfinder mehreremals Gelegenheit gehabt hatte, die praktische Anwendbarkeit seiner Erfindung darzuthun, wurden seine Patente (im Mai 1900) an eine grosse skandinavische Gesellschaft verkauft, in der verschiedene Grosskapitalisten vertreten waren. Einige Monate später wurde ein amerikanisches Automobil mit der Jungner'schen Batterie versehen und unter behördlicher Kontrolle geprüft.

Dies Automobil wog exklusive Batterie und Passagieren 528 kg; die Batterie wog im ganzen nur 290 kg. Das Resultat war

ganz überraschend. Die Batterie war imstande, nasse und schmutzige Wege mit einer Leistung von mindestens 140 km pro Ladung zu durchfahren. Hiermit wurde ein Weltrekord mehr als doppelt geschlagen.

Bei dieser Batterie verwandte Jungner eine unlösliche positive Elektrode aus pulverförmigem Nickel- und Silbersuperoxyd. Da diese Batterie aber kostspielig ist, und da das die Platten trennende Asbestpapier nach 120 Entladungen gewechselt werden muss, so benutzte Jungner bereits im selben Frühjahr als positives Metall ausschliesslich Nickelsuperoxyd und pulverisiertes Eisen als negatives Metall. Diese Zusammensetzung wird von Jungner in seinem schwedischen Patent vom 21. Januar 1901 besprochen. Gemäss den internationalen Patentgesetzen brauchte Jungner hierauf erst sechs Monate nach obigem Datum im Ausland ein Patent zu nehmen.

Aus diesem Grunde kam denn auch Edison »post festum«, als er am 5. Februar desselben Jahres sein Patent anmeldete, und zwar sowohl was das System als was die meisten Einzelheiten angeht. Die Jungner-Gesellschaft hat Einspruch dagegen erhoben, dass Edison in England ein Patent hierauf erhielt, und das englische Patentamt hat denn auch Edison's Patentansprüche ganz bedeutend verkürzen müssen. Der Edison-Akkumulator wird daher nur gegen Lizenz von Seiten besagter Gesellschaft fabriziert werden können. Auch das deutsche Patentamt hat allem Anschein nach die Hauptpatentansprüche Edison's gestrichen.

In den Vereinigten Staaten haben die Patentämter Edison das gewünschte Patent nicht zugestanden, sondern ihm verschiedene unangenehme Fragen gestellt. Ein Schiedsgericht wird vorerst einige Streitpunkte zwischen Edison und Jungner zu entscheiden haben.

Nur in den Ländern, wo Patente »ohne Garantie des Staates« erteilt werden, hat Edison mit seinem Gesuch Erfolg gehabt. So ernstlich wie die europäische und amerikanische Fachpresse gegen Edison's Priorität protestiert hat, ebenso willig hat sich die Tagespresse gezeigt, Edison anlässlich dieser Erfindung in den Himmel zu heben.

Edison's Versuche, an der Stellung der Jungner-Gesellschaft zu rütteln, haben ihm nur selbst geschadet. Weit entfernt, gegen die Huldigungen, welche die Presse Edison dargebracht hat, Einspruch zu erheben, hat die Gesellschaft eine freundschaftliche Annäherung an ihn erreichen wollen.

Edison soll geäussert haben, dass er mit diesem Akkumulator sich einen Denkstein auf sein Grab gesetzt hätte. Wenn dem so wäre, so dürfte ein Wort, das am 6. April 1901 in der »Electrical World«, New-York, gestanden hat, vielleicht eine geeignete Inschrift abgeben: »Der Edison'sche Akkumulator scheint einem Akkumulator, der in einem schwedischen, Schmidt-Jungner erteilten, Patent beschrieben ist, ausserordentlich ähnlich zu sehen.«

Wenn nun dieser allem Anscheine nach von der Jungner-Gesellschaft inspirierte Artikel, dem wir obige Ausführungen entnommen haben, auch insofern Interesse verdient, als er die Erklärung abgiebt, warum Edison seine Erfindung fortwährend mit solcher Mystik umgeben hat, so darf man jedoch die Möglichkeit nicht ohne weiteres von der Hand weisen, dass beide Erfinder unabhängig von einander die Frage gelöst haben.

Dr. Jungner hat nun ganz kürzlich ein Patent auf das Herstellungsverfahren seiner Platten genommen, das im Zusammenhang mit obigem Interesse haben dürfte.

Nach der dänischen Patentschrift handelt es sich um ein Verfahren, auf elektrolytischem Wege die Oberfläche von Metallen zu vergrössern, deren Sauerstoffverbindungen in alkalischen Lösungen unlöslich sind. Das Eigentümliche des Verfahrens besteht darin, dass zu der alkalischen Lösung, in die das zu behandelnde Metall als Anode eingesetzt wird, ein Salz zugefügt wird, dessen Säureradikal mit dem betreffenden Metall ein unlösliches Salz bildet.

Hierdurch wird die Oberfläche des Metallkörpers vergrössert, so dass das Metall sich mit dem grössten Vorteil als Träger einer aktiven Masse verwenden lässt, selbst wenn diese nicht oder nur schlecht leitend ist, wobei diese Masse in sehr enge molekulare Berührung mit dem Leiter kommt und wodurch die so hergestellte Elektrode einen ganz bedeutenden Wirkungsgrad hinsichtlich des Aufspeicherns und Abgebens von elektrischer Energie erhält.

Um eine möglichst gleichmässige Vergrösserung der Oberfläche zu erzielen, werden bei vorliegender Erfindung besondere mechanische Anordnungen im elektrolytischen Apparat angewandt. Auf der Zeichnung sind in Fig. 10 und 11 zwei verschiedene Ausführungsformen eines mit den fraglichen Anordnungen versehenen Apparates dargestellt.

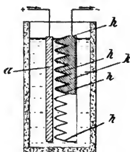


Fig. 10.

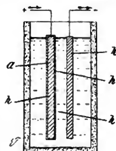


Fig. 11.

Der Jungner'sche Akkumulator.

a, in Fig. 10, ist die Metallplatte, die Anode, die auf elektrolytischem Wege ausgehöhlt werden und eine grössere Oberfläche erhalten soll. *k* ist die Kathode; dieselbe ist mit Spitzen versehen, deren äusserste Enden sich in derselben Entfernung von einander und von der Oberfläche der Anode befinden. Der ganze Kathodenleiter ist mit Ausnahme der äussersten Enden der Spitzen mit einem indifferenten und nicht leitenden Stoff *h* überzogen. Die Angriffspunkte an der Oberfläche der Anode liegen daher direkt an den Spitzen. Fig. 11 zeigt eine andere Anordnung zur Erzielung desselben Resultates. Die Anode *a* ist hier an ihrer Oberfläche mit einem Ueberzug aus nichtleitendem Stoff versehen, und in diesem sind in gleicher Entfernung von einander kleine kreisförmige Vertiefungen angebracht, so dass die metallische Oberfläche hierdurch blossgelegt wird. Wenn die Oberflächen der Elektroden parallel sind, so werden die Angriffspunkte ausschliesslich auf diese blossgelegten Stellen konzentriert, und wenn die Aushöhlung oder Vertiefung bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, kann man den Ueberzug leicht entfernen. Die Angriffspunkte können so nahe an einander angebracht werden, dass sie sozusagen Angriffslinien bilden. In Fig. 10 können daher die Spitzen durch scharf zugeschliffene Vorsprünge von geradliniger oder gewölbter Form ersetzt werden, die bis zur Kante isoliert sind. In Fig. 11 andererseits können die von einander getrennten Vertiefungen durch gerad- und krummlinige Furchen ersetzt werden.

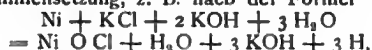
In vielen Fällen sind diese Anordnungen unnötig, da eine genügend gleichmässige Vertiefung durch blosse Bearbeitung der Metallplatte mit Schmirgelleinwand erzielt werden kann, wobei die Angriffspunkte gegenüber den spitzesten oder höchsten Stellen zu liegen kommen.

Die in den Vertiefungen der Metallplatte zurückbleibende, unaufgelöste Metallverbindung lässt sich in vielen Fällen als wirksame Substanz in einem geeigneten Elektrolyten zur Aufsammlung oder Abgabe von elektrischer Energie direkt anwenden.

Wenn hingegen die Metallverbindung nicht als aktive Substanz in einem elektrischen Akkumulator funktionieren soll, kann dieselbe von der Platte entfernt werden, indem diese in eine Lösung gesetzt wird, die zwar die Metallverbindung, aber nicht das Metall selbst, auflöst. In die Vertiefungen der Metallplatte können hierauf geeignete Stoffe eingekittet oder eingeschmolzen werden. Platten von so gut wie allen Metallen können auf die eben beschriebene Weise eine Vergrösserung der Oberfläche erfahren. Die vielen einwirkenden Umstände bewirken jedoch, dass man in jedem einzelnen Falle experimentell das Verfahren ausfindig machen muss, das die gleichmässigste Vertiefung und geeignete Grosse und Dichte der Löcher im Verhältnis zur Dichte der Platten u. s. w. liefert. Als Grenze in dieser Hinsicht dürfte man anführen, dass, wenn die Vertiefungen so klein und so dicht neben einander angebracht sind, dass dieselben auch mit der stärksten Vergrösserung nicht wahrgenommen werden können, der Metallträger hinsichtlich der Aushöhlung keinen Vorteil in elektrolytischer Beziehung bieten wird. In der Regel sollen in jedem Falle die grössten Vertiefungen und die Unebenheit überhaupt mit blossem Auge unterschieden werden können. Wenigstens ist eine auf die beschriebene Weise präparierte Metallplatte für das unbewaffnete Auge zur praktischen Anwendung leicht zu erkennen.

Als praktische Anwendungen des oben Angeführten können folgende Beispiele erwähnt werden.

Wenn eine reine Nickelplatte als Anode in eine Lösung von Chlornatrium gesenkt wird, so wird losliches Nickelchlorid gebildet und die Plattenoberfläche gleichmässig in allen Punkten geätzt, so dass keine nennenswerte Vergrösserung derselben stattfindet. Senkt man dieselbe Platte gleichfalls als Anode in eine konzentrierte Lösung eines Alkalihydrats, so bildet sich auf der Oberfläche der Platte eine dünne Schicht eines Nickeloxydes, das in Alkali unlöslich ist und deswegen die Platte gegen weitere Einwirkungen schützt. Wenn man hingegen die Lösungen von Chlornatrium und Alkali in gewissen nach Stromdichte, Temperatur u. s. w. abgepassten Konzentrationen und Verhältnissen mischt, so bilden sich auf der Oberfläche des Nickelblechs, namentlich, wenn dieselbe vorher mit Feile, Schmirgel oder dergleichen behandelt wird, Oxychloride von Nickel von verschiedener Zusammensetzung, z. B. nach der Formel

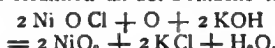


$$Ni + KCl + 2\,KOH + 3\,H_2O$$
$$= Ni\,O\,Cl + H_2O + 3\,KOH + 3\,H.$$

Die Nickeloxychloride sind im Elektrolyten schwer löslich und bilden auf der Oberflache der Elektrode einen grünen oder grünschwarzen Ueberzug, der bei geeigneter Behandlung ganz hart und kompakt gemacht werden kann und stark an Metallen anklebt.

Wenn man nunmehr diese Elektrode als Anode in eine 20—30prozentige Alkalilösung 6—8 Stunden lang bei einer Stromdichte von ca. 1 Amp. pro cm^2 einsetzt, so gehen allmählich unter Gasentwickelung die den Metallen zunächst liegenden Teile der Nickeloxychloridschicht in eine hohe Sauerstoffverbindung des Nickels über, deren atomische Zusammensetzung der Formel NiO_2 entsprechen dürfte.

Die Reaktion an der Polfläche ist dann:



$$2\,Ni\,O\,Cl + O + 2\,KOH$$
$$= 2\,NiO_2 + 2\,KCl + H_2O.$$

Wenn man den Ueberzug von einer auf beschriebene Weise hergestellten Nickelfläche entfernt, was z. B. derart geschehen kann, dass man die Platte in Salzsäure eintaucht ($NiO_2 + 4\,HCl = NiCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$), so dass die Oberfläche metallisch rein wird, so kann man deutlich ihre grosse Porösität erkennen.

Aehnlich, wie dies eben für Nickel angegeben worden ist, kann man auch Platten von anderen Metallen präparieren, so dass dieselben durch Vergrösserung ihrer Oberfläche zu Trägern von aktiv wirkenden Stoffen in elektrischen Akkumulatoren geeignet werden. So ist es vor allem der Fall mit den Metallen Blei, Kupfer, Cadmium und Eisen, freilich nur bei geeigneter Behandlung und Veränderung hinsichtlich der Art, Konzentration, Temperatur, Stromdichte u. s. w. der Elektrolyte.

Eisen und Stahl wird am besten in einer sehr verdünnten Alkalilösung (2 bis 5 gr pro Liter Wasser) ausgehöhlt; die gebildeten Eisenhydrate sind in dieser Lösung schwer löslich.

Die Eisenhydratschicht auf der Eisenplatte lässt sich hier, ähnlich wie bei Nickel, durch schnelles Auflösen in Salzsäure entfernen.

Die Poren in der auf diese Weise blossgelegten Metallfläche können hierauf mit Stoffen gefüllt werden, die direkt oder nach geeigneter Behandlung als aktive Substanz auf dem Eisenskelett in alkalischen Elektrolyten dienen können. A. G.

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch.* (Fortsetzung.)

Nach dieser uns bereits in die neueste Zeit führenden Abschweifung von der historischen Entwickelung der Ozonerzeugung — damit ist jedoch das Kapitel der Siemensröhren nunmehr erledigt — kehren wir wieder zu den Anfängen der Ozonerzeugung auf elektrischem Wege zurück. Es sei an dieser Stelle noch auf verschiedene Apparate hingewiesen, die schon vom historischen Standpunkte aus unser Interesse erwecken. So konstruierte Babo (1863) einen Ozonerzeuger (Fig. 12)[3]), welcher in einem ungefähr 1 Meter langen Glasrohr (6—10 mm Durchmesser) besteht, in welchem ein Bündel von 12 sehr schmalen dünnen Glasröhrchen (3 mm Durchmesser) angeordnet ist. Jedes

[3]) Vergl. Andreoli, Ozone. S. 6.



Fig. 12.

dieser Rohrchen enthält einen Kupferdraht; sechs dieser Röhrchen stehen mit dem einen, die anderen sechs mit dem anderen Ende einer Induktionsspule in Verbindung. Die dem Rohre zugeführte Luft umströmt die Glasröhrchen und entweicht ozonisiert am anderen Ende des Rohres. Die metallischen Leiter in diesem Apparat sind von Glas und einer Schicht Luft umgeben, welche mit entgegengesetzter Elektrizität beladen wird, sobald die Entladung vor sich geht.

Sodann sei der Apparat erwähnt, den Houzeau, ein hervorragender Forscher auf dem Gebiete des Ozons und seiner Darstellung, (1872) erfand[4]). Dieser besteht aus einem eigenartig gestalteten langen Glasrohr (vergl. Fig. 13), in dessen Innern sich ein 60—80 cm langer Kupfer-, Blei- oder Platindraht befindet. Ein ähnlicher Draht von gleicher Länge ist rund um das Glasrohr herumgewickelt und sein sowie das Ende des inneren Drahtes mit einem Ende einer Induktionsspule verbunden. Ein Jahr später entdeckte Boillot, dass sich die Kohle gleichfalls als Elektrodenmaterial zur Hervorbringung dunkler Entladungen verwenden lässt und baute nun unter Verwendung dieser Substanz einen Ozonisierungsapparat. Zuerst bedeckte er zwei konzentrische Glasrohre mit pulverisiertem Koks oder Kohle, später führte er in das innere Rohr einen Kohleblock ein. Das äussere Rohr war dagegen mit Kohlepulver bedeckt.

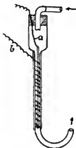


Fig. 13.

Einen anscheinend anderen Ozonapparat konstruierte (1875) ferner der bekannte Chemiker Berthelot[5]). Dieser besteht aus einem Glascylinder, der mit angesäuertem Wasser angefüllt ist (vergl. Fig. 14). In

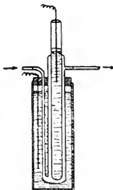


Fig. 14.

dieser Flüssigkeit hängen eine Platinelektrode und ein weiteres Glasrohr, welches mit Zu- und Ableitungsrohren für das zu ozonisierende Gas versehen ist. In diesem Glasrohr wird ein zweites, aber schmäleres Glasrohr luftdicht eingesetzt, welches ebenfalls angesäuertes Wasser enthält. Diesem Wasser wird der elektrische Strom gleichfalls mit Hülfe einer Platinelektrode zugeführt. Das zu ozonisierende Gas (die Luft) strömt nun in den zwischen dem schmalen und dem weiten

[4]) Andreoli, Ozone. S. 11.
[5]) Andreoli, Ozone. S. 15.

Glasrohr befindlichen Raum und wird unter der Einwirkung der beiden elektrisierten Flüssigkeiten ozonisiert.

Die letztgenannten Apparate (Babo, Houzeau, Boillot und Berthelot) unterscheiden sich also im wesentlichen nur durch die verschiedenen Materialien, aus denen ihre Elektroden hergestellt sind (Metall, Kohle, Flüssigkeit).

Die nun folgenden Jahre brachten noch verschiedene Konstruktionen von Ozonapparaten, die sich aber alle mehr oder weniger an die genannten und erläuterten Typen anlehnten.

So wurde Hagen im Jahre 1882 ein Apparat in Deutschland patentiert (D. R. Pat. No. 18723), welcher demjenigen Berthelots ähnlich ist, aber eine bestimmte Verdünnung des zu ozonisierenden Sauerstoffes und zwar bis zu einem Druck, welcher einer Quecksilbersäule von etwa 10 cm oder etwas weniger entspricht, gestattet. Auf den so vorbereiteten Sauerstoff lässt man einen kontinuierlichen elektrischen Strom in Form von Funken oder dergl. einwirken. Auf diesem Wege sollte ein 5—10 mal vollkommener ozonisierter Sauerstoff, als dies bis dahin möglich war, erzeugt werden können.

Im Gegensatz zu diesem Verfahren verwendete Behr Druck zur Durchführung der Ozonisierung von Luft (D. R. Pat. No. 39377). Mit Hulfe einer Dynamomaschine wird ein elektrischer Strom erzeugt, der in einem Induktionsapparate stark gespannte sekundäre Ströme hervorruft, die nach dem Ozonapparat geleitet werden. Dieser besteht aus einem aus Metall gefertigten, innen sorgfältig mit Isolierschichten (Ebonit, Glas) ausgekleideten Kasten, in dem eine grössere oder kleinere Anzahl Nadelapparate aufgestellt sind. Jeder dieser Nadelapparate besteht aus zwei Blechplatten, von denen die eine fest mit einer isolierenden Gummiplatte verbunden ist, während die andere durch eine Reguliervorrichtung in beliebigem Abstand von der ersten eingestellt werden kann. Die beiden einander zugekehrten Seiten der Bleche tragen metallene Nadeln, welche gutleitende Spitzen aus Platin haben. Die Nadeln selbst und die Blechplatten haben dagegen einen isolierenden Anstrich erhalten, damit keine Elektrizität ausströmen und eine Oxydierung der Metalle nicht eintreten kann. Von den Klemmenschrauben des oben genannten Induktionsapparates aus wird der einen der Blechplatten positive, der anderen negative Elektrizität zugeführt, die beide aus den Spitzen der einzelnen Nadelapparate ausströmen und dabei das den Apparat durchströmende Gas (die Luft) in Ozon überführen. Die frische zu ozonisierende Luft wird durch eine Kompressionsanlage auf einen bestimmten Druck gebracht und hierauf in den Ozonapparat eingeführt.

Fast gleichzeitig mit der Verbesserung der Siemensröhren gelangten zwei Erfindungen Fahrigs zur Kenntnis der Oeffentlichkeit, welche die Darstellung des Ozons im Grossen betrafen (1891/1892). Die erste bestand in einem Ozonisierungsapparat, welcher dem durchstreichenden Gase oder Gasgemische eine sehr grosse Oberfläche bot und die Entladung in überaus gleichmässiger Weise regelte. Dieser Apparat (D. R. Pat. No. 56727, englisches Patent No. 16139 v. J. 1888) setzt sich, wie aus untenstehender Abbildung ersichtlich (Fig. 15), aus einer grossen Anzahl von Platten a zusammen, die zum Teil an der einen Zuleitung parallel geschaltet sind und in deren Zwischenräumen eine entsprechende Anzahl gleicher, ebenfalls parallel geschalteter Platten angeordnet ist. Je zwei

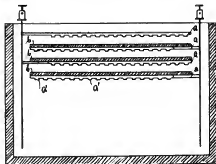


Fig. 15.

der auf einander folgenden Platten sind durch einen Luftraum und eine Schicht b eines sehr guten Isoliermaterials getrennt. Die Entladung findet somit durch die Luftschicht und die Isolierschicht hindurch von einer Platte zur anderen statt. Die zwischen den Platten hindurchströmende Luft berührt demnach einerseits eine Metallplatte, andererseits die Isolierschicht.

Die Anordnung der Platten ist derart, dass der zu ozonisierende Gasstrom die zwischen den einzelnen Platten liegenden Zwischenräume zu gleicher Zeit oder hintereinander durchströmt. Die Metallplatten sind aus schwer oxydierbaren Metallblechen (Zinn, Platin, Aluminium), die auf einer Seite eigentümlich durchlocht sind, hergestellt, sodass

sie eine grosse Anzahl von in regelmässigen Abständen stehenden zylindrischen oder abgestumpft kegelförmigen Erhöhungen (a') aufweisen. Dadurch wird einerseits die Regelmässigkeit der elektrischen Entladungen gewährleistet, andererseits die Dauerhaftigkeit der Platten erhöht, und endlich werden bei den Entladungen dünne zylindrische Lichthüllen gebildet, die eine grosse Oberfläche auf die Gase zur Einwirkung bringen und hierdurch die Wirkung des Stromes schnell und durchgreifend gestalten. Hinzu kommt noch, dass durch diese Anordnung die Herstellung eines gleichmässigen Abstandes zwischen den entgegengesetzten Belegungen erreicht ist, wodurch die Haltbarkeit des gesamten Apparates wesentlich günstig beeinflusst wird. Ein dem beschriebenen sehr ähnlicher Ozonisator ist aus der englischen Patentschrift No. 2488 v. J. 1894 (Yarnold) bekannt geworden.

Die andere Erfindung Fahrigs, welche ein Verfahren und einen Apparat zur Erzeugung ozonhaltiger Luft im Grossen mittels Elektrizität betraf, gründete sich auf die Beobachtung, dass zur Darstellung stark ozonhaltiger Luft nur solche Luft verwendbar ist, welche vollkommen rein, sehr sauerstoffhaltig, absolut trocken und stark abgekühlt ist. D. R. Pat. No. 61513, amerikan. Pat. No. 511330). Ausserdem muss eine derartige Luft behufs möglichst vollkommener Ozonisierung stillen Entladungen ausgesetzt werden, die in höchst gleichmässiger Weise vor sich gehen. Fahrig erreichte dies dadurch, dass er gewöhnliche Luft gründlich durcharbeitete, komprimierte und filtrierte, wodurch sie sauerstoffreicher werden sollte. Ferner erwärmte und trocknete er die Luft und kühlte sie wieder stark ab, worauf sie unter gleichmässiger Einwirkung der (sogenannten) stillen elektrischen Entladung in

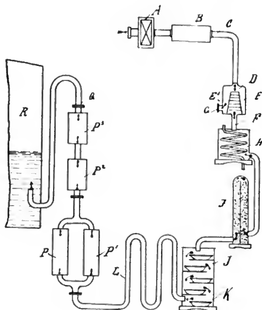


Fig. 16.

ein hochprozentiges Ozongasgemisch übergeführt wurde. Die zur Durchführung dieses Verfahrens erforderliche Apparatur besteht (vergl. Fig. 16) aus einem Apparat A, in dem die Luft mittels Schaufeln u. dergl. gereinigt wird, und einem Kompressor B oder dergl., welcher die Luft ansaugt und sie unter Druck in die Rohrleitung C presst, von wo sie zu dem Filter D gelangt. Aus diesem Filter strömt die reine, immer noch unter einem hinreichenden Druck stehende Luft durch Rohr F nach dem Erhitzer H,

den Trockenapparaten I, J, welch letzterer Schalen mit konzentrierter Schwefelsäure enthält, und durch die lange Rohrleitung L, in der sie auf etwa 4° C. abgekühlt wird, nach den Ozonisierapparaten P P_1 P_2 P_3. Letztere sind so mit einander verbunden, dass die Luft zu gleicher Zeit durch zwei oder mehrere geführt wird und hierauf die beiden letzten nach einander passiert.

Die zur Ozonisierung erforderlichen hochgespannten Induktionsströme erzeugte Fahrig in der Weise, dass er eine Wechselstrommaschine, welche von einer Gleichstrommaschine erregt wird, einen konstanten Strom in einen Transformator senden lässt, welcher durch seine eigentümliche Konstruktion, namentlich hinsichtlich der dabei verwendeten Eisenmassen, weder eine Erwärmung erfahren kann, noch auch eine stärkere Erregung zulässt, als sie zur Erzeugung der Induktionsströme erforderlich sind.

Die Ozonisierungsapparate, in denen der so hergestellte Strom zur Wirkung gelangt, sind nun so konstruiert, dass die stille Entladung auf einer möglichst grossen Oberfläche und äusserst gleichmässig erfolgt, d. h. sie sind in der aus der Patentschrift No. 56727 (oben erläutert) bekannten Weise eingerichtet.

Aus den Ozonisierapparaten strömt die Luft endlich durch Rohr Q in den Gasbehälter R ein, in dem sie über eine Oelschicht tragendem Wasser aufgefangen wird.

Gleichfalls mit Anwendung von Wechselströmen arbeitet Korda (D.R.Pat. No. 72050), dessen Verfahren darin besteht, mittels mehrphasiger Wechselströme ein elektrisches Drehfeld herzustellen, welches zwischen den wirkenden Elektroden Entladungen wechselnder Polarität erzeugte, durch welche der zu ozonisierende Sauerstoff möglichst ausgiebig bearbeitet wurde. Die für die Entladungsstrahlen erforderliche Spannungserhöhung des mit geringer Spannung eingeführten Wechselstromes konnte hierbei unter Benutzung der Kapazität des Ozonisierungsapparates durch Einschaltung von Selbstinduktionsspulen erzielt werden. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Ozonisierungsapparat, in dem zur Konzentrierung der Entladungsstrahlen Körper von hoher Dielektrizitätskonstante (z. B. Glasstäbe, mit Alkohol oder Wasser gefüllte Glasrohre oder dergl.) zwischen den metallischen Elektroden angeordnet sind. Die hierbei verwendeten röhrenförmigen Elektroden werden durch die Expansion des mit hoher Spannung zugeführten Sauerstoffes gekühlt.

Während alle bisher beschriebenen Ozonisatoren in geschlossenen Gehäusen montiert waren, denen die zu ozonisierende Luft bezw. der Sauerstoff in geeigneter Weise zugeführt wurde, ging Andreoli (1892/93) dazu über, offene Ozonisatoren zu konstruieren, die in irgend einem Raume zur Aufstellung gelangen können (amerikanisches Patent No. 512265, englisches Patent No. 17426 v. J. 1891 und 9631 v. J. 1892, sowie schweizerisches Patent No. 5749). Sie waren insgesamt in der Weise konstruiert, dass zwei Elektroden unter Zwischenschaltung eines geeigneten Dialektrikums einander gegenüber angeordnet waren und Aufrauhungen (Spitzen) trugen, durch deren Hilfe das Fliessen der elektrischen Ströme erleichtert wurde.

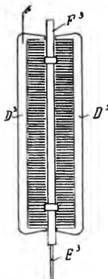


Fig. 17.

Eine Ausführungsform eines derartigen Ozonisators zeigt die Fig. 17. Hierbei bezeichnen D_3 D_3 die kammartigen Elektroden und F_3 das Dialektrikum,

Des weiteren bildete Andreoli die Ozonerzeuger in der Richtung aus, dass man mit der Erzeugung von Ozon gleichzeitig auch Licht zu spenden im Stande war, sodass neben der Luftverbesserung bezw. Reinigung von Räumen auch deren Erhellung bewirkt werden konnte (D. R.-Pat. No. 77925, amerikanisches Patent No. 565 952, englisches Patent No. 21707 v. J. 1893, schweizerisches Patent No. 7997). Zu dem genannten Doppelzwecke ordnete er in der Mittellinie eines luftleer zu machenden Gefässes aus Glas (Vacuum-

röhre, Glühlampenbirne u. dergl.) eine stabformige (bei mehr kugelförmigem Gefäss eignet sich hierzu auch ein rundlicher, ringsum mit Spitzen besetzter Körper u. s. w.) Elektrode an, die auf ihrem Umfang mit zahlreichen gegen die Glaswand gerichteten Spitzen besetzt ist. Die zweite Elektrode wird an der Aussenseite des Gefässes in Gestalt eines ebenfalls mit Spitzen besetzten Stabes so angebracht, dass ihre Spitzen dicht an die Glaswand herantreten und gegen die Spitzen der inneren Elektrode gerichtet sind.

Nach einer weiteren Angabe des Erfinders kann man zweckmässig die innere Elektrode auf dem ganzen Umfange so mit Spitzen besetzen, dass diese ringsum gegen die Glaswand ausstrahlen. In diesem Falle wird die äussere Elektrode in mehrere Teilelektroden zerlegt, indem man sie entweder in der Längsrichtung des Gefässes oder in Schraubenlinien darum verlaufend anordnet. Ein Ruhmkorff'scher Induktor oder ein Umwandler von hoher Frequenz dient diesen Apparaten als Stromquelle.

Werden nun derartige Apparate eingeschaltet, so wird das Innere des Gefässes leuchtend, während an den äusseren Spitzen unter starker Ozonentwickelung Glimmlicht auftritt.

Der Gedanke, den zur Erzeugung von Licht erforderlichen Strom gleichzeitig auch zur Bildung von Ozon heranzuziehen, ist dann noch mehrfach aufgegriffen worden.

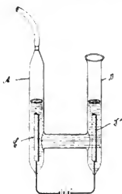


Fig. 18.

So haben Donovan und Gardner einen einfachen, aus der obenstehenden Fig. 18 ersichtlichen Apparat erfunden, in dem, falls er mit den Drähten einer Beleuchtungsanlage verbunden wird, Ozon durch Elektrolyse einer wässrigen Permanganatlösung erzeugt wird (amerikanisches Patent No. 527326, englisches Patent No. 19127 v. J. 1894). An der positiven Elektrode D_1 entsteht ein Gemisch von Ozon und Sauerstoff, das aus dem Rohre B in den betreffenden Raum, in dem der Apparat angeordnet ist, entweicht, während der an der negativen Elektrode C entstehende Wasserstoff mittels des über das Rohr A gezogenen Gummischlauches abgezogen wird.

Auch in neuester Zeit hat dieses Problem der gleichzeitigen Licht- und Ozonerzeugung eine Lösung gefunden, wie dies aus der Patentschrift 131398 hervorgeht. In dieser ist nämlich ein in die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon beschrieben. Dieser Apparat besteht aus einem mit einem Pflock versehenen Gehäuse, in dem sich neben dem Ozonisator noch ein Transformator befindet. Der Pflock, mit dessen Hilfe sich der Gesamt-Apparat in die Sockel der Glühlampen einsetzen und so in den Stromkreis einschalten lässt, enthält zu diesem Zwecke geeignete Kontaktstücke.

An dieser Stelle sei noch einer einfachen Vorrichtung gedacht, mit deren Hilfe Lamprey die Erzeugung von Ozon durchzuführen vorschlug (englisches Patent No. 11810 v. J. 1894). Diese besteht aus zwei Glasstreifen, zwischen denen ein flaches Metallband gelagert ist, dessen eines Ende über die Glasstreifen hinausragt und mit einer Klemmschraube behufs Zuleitung des elektrischen Stromes versehen ist. Ueber die beiden äusseren Flächen der Glasstreifen sind ferner (zwei) Drähte gespannt, auf welche abwechselnd Glas- und Matallperlen aufgereiht sind. Diese beiden Drähte sind sodann jenseits der Glasstreifen zusammengeflochten und endigen gleichfalls in einer Klemmschraube.

Anstelle der Metallperlen können auch kleine Metallscheiben zwischen den Glasperlen angeordnet werden.

Trifft nun Luft auf die beschriebenen Perlenschnüre, nachdem die Apparatur mit einer Stromquelle verbunden ist, so findet eine lebhafte Ozonentwickelung statt. Eine zur Herstellung konzentrierter Ozon-Lichtmischungen geeignete Vereinigung mehrerer derartiger Ozonisatoren in einem Behälter zeigt die englische Patentschrift No. 5322 v. J. 1899. (Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Die elektrolytische Gewinnung von Antimon. F. Isard. (Revue pratique de l'Electricité, XII, No. 9, p. 137, 1903; L'Industrie Electrique).

Verfasser bespricht die verschiedenen in dieser Richtung bisher angestellten Versuche und sucht ihr Misslingen zu erklären. Hierauf beschreibt er das von ihm seit einiger Zeit in Anwendung gebrachte Verfahren, bei dem das Antimonerz (und zwar Grauspiessglanzerz) zunächst mit einer Lösung von Schwefelnatrium behandelt wird, wodurch man ein Schwefelantimon erhält. Dieses wird ausgewaschen und in die Kathodenkammer eines mit Diaphragma versehenen Elektrolysators eingebracht, während man in die Anodenkammer eine Lösung von Natronlauge von minimalem Widerstandsvermögen giesst (d. h. von etwa 17%). Bei der Elektrolyse bedeckt sich die Kathode mit einem sehr schönen glänzenden und adhärierenden Niederschlag von Antimon, während die Ionen des freigewordenen Schwefels durch das Diaphragma hindurchgehen und immer höhere Schwefelnatriumverbindungen bilden. Wenn man beim Natriummonosulfid stehen bleibt, braucht man nur zu verdampfen, um Sulfidkrystalle zu erhalten. Praktisch ist diese Operation unnütz; die Flüssigkeit im Anodenraum kann dazu dienen, ein neues Quantum Antimonerz auszuwaschen, und so weiter, so dass eine kleine Menge Natriumsulfid genügt, um den Prozess einzuleiten; das als Rohmaterial dienende Natriumhydroxyd ist ja sehr billig.

Nach diesem Verfahren hat Isard 0,555 kg Antimon mit einem Energieaufwand von 1 Kilowattstunde erhalten. In einem anderen Falle hat dasselbe Verfahren ihm 0,621 kg Antimon bei demselben Verbrauch an Energie geliefert.

Ein derartiger Fortschritt der Elektrometallurgie des Antimons ist von ausserordentlicher Wichtigkeit; während dies Metall nämlich früher hauptsächlich nur zur Herstellung der zu Buchdruckertypen verwandten Legierung benutzt wurde, hat es jetzt in der Industrie eine bedeutende Stellung eingenommen und wird es vielfach zur Herstellung von sogenannten reibungsfreien Metalllegierungen sowie als Bleilegierung zu Akkumulatorplatten verwandt. A. G.

Die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff. Bradley und Lovejsy. (Mois Scient. et Industr., No. 41, p. 56, 1903; Electrical World.

Die Verfasser geben eine Beschreibung von einer am Niagarafalle zur Fabrikation von Nitraten aus atmosphärischem Stickstoff errichteten Anlage. Auf der bekannten Erscheinung fussend, dass der elektrische Funke bei seinem Durchgange durch die Luft die Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff zu NO und NO_2 bewirkt, haben die Verfasser eine industrielle Methode zur Herstellung von Stickstoffverbindungen ausgearbeitet. Ihre Untersuchungen beziehen sich vor allem auf die zur Einleitung obiger Reaktion am besten geeignete Funkenform. Sie versuchen es nacheinander mit statischen Funken, Wechsel- und Gleichstrombogen und finden, dass die besten Resultate vermittelst einer konstanten Spannung von etwa 10000 Volt zu erhalten sind, wenn man den Bogen zwischen zwei nahe aneinander gelegenen Spitzen übergehen lässt und dann plötzlich durch Trennung der beiden Pole eine Unterbrechung bewirkt.

Man schaltet in den Stromkreis eine Induktionsspule ein, die es verhindert, dass der Bogen mit der Maschine Kurzschluss bildet. Der Apparat, in dem die Lichtbögen entstehen, ist eine senkrechte Trommel, die zur Ermöglichung der Luftzirkulation mit Oeffnungen versehen ist und an der eine gewisse Zahl von festen, mit dem positiven Pol der Maschine verbundenen Elektroden angebracht sind. In der Axe der Trommel befindet sich ein 500 Umdrehungen ausführender Zylinder, der von einem kleinen Elektromotor betrieben wird und mit Vorsprüngen versehen ist, die vor den festen Elektroden vorbeigehen, ohne sie zu berühren. Dieser Zylinder ist mit dem negativen Pol verbunden. Auf diese Weise erhält man pro Minute 3000 Lichtbögen pro Elektrode, d. h. im ganzen 414 000 Lichtbögen.

Die aus dieser Maschine austretende Luft ist mit $2\frac{1}{2}$ % Stickstoffoxyden beladen und wird so mit Wasser in Berührung gebracht, wodurch Salpetersäure gebildet wird. Da die vorhandenen Nitrate infolge ihrer immer umfassenderen Anwendung in absehbarer Zeit erschöpft sein dürften, verdient vorliegendes Verfahren, das überdies noch ausserordentlich reine Produkte liefert, die grösste Beachtung. A. G.

Eine elektrolytische Methode zur Darstellung von Metallpulvern und gewissen Metallverbindungen. A. Zamboni. (Electricità, (XXII, No. 4, 1903.

Bekanntlich erhält man durch die Elektrolyse einer Lösung einer Metallverbindung bei Anwendung einer Quecksilberkathode das entsprechende Amalgam. Diese Methode lässt sich auch auf solche Metalle anwenden, die man vielfach als nicht amalgamierbar ansieht, wie z. B. Platin und Eisen. Für die Darstellung von Eisenamalgam hat Verfasser schon im Jahre 1895 ein elektrolytisches Verfahren angegeben, das nunmehr patentlich geschützt ist. Sein Apparat (siehe Nuovo Cimento, IV, Band 2, p. 26) war folgendermassen eingerichtet: In ein Becherglas wurde ein Zylinder aus Eisenblech eingesetzt, der sich nach aussen in einen mit dem positiven Pol der Batterie verbundenen Streifen fortsetzte. Innerhalb des Zylinders war ein Glasdreifuss angebracht, auf den eine zylindrische Kapsel mit Quecksilber aufgesetzt wurde. Der Strom wurde vermittelst einer mit Quecksilber gefüllten Rohre zugeführt, in deren eines Ende ein Platindraht eingesetzt war, während ein am anderen

Ende angebrachter Kupferdraht in die Kapsel tauchte und diese mit dem negativen Pol der Batterie in Verbindung setzte. Diese Anordnung hatte den Zweck, eine Verunreinigung des Quecksilbers durch von der Korrosion des Eisenblechs herrührende Schlacken zu verhüten. Als Elektrolyt wurde eine Eisensulfatlösung verwandt; der Strom betrug 50 bis 60 Milliampères.

Dieses Verfahren hat nun Zamboni seither mit Vorteil auf die verschiedensten Metalle ausgedehnt und vermittelst geeigneter Kunstgriffe auch die Amalgame von Kalium, Natrium, Aluminium etc. erhalten, die durch Wasser zersetzt werden. Da die elektrische Energie verhältnismässig wohlfeil ist und eine derartige Industrie sich leicht überall betreiben lässt, so ist die Zamboni'sche Methode ausserordentlich ökonomisch.

Derartige Amalgame sind nun schwammig und mit Quecksilber durchsetzt, weswegen ihre Dichte und Zusammensetzung schwer zu bestimmen ist. Ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen dem des Quecksilbers und dem des betreffenden Metalles, und zwar ist es meistens kleiner als das des Quecksilbers. Wenn daher das Kathodengefäss einen durchlässigen Boden besitzt, so steigt das Amalgam an die Oberfläche und kann dort leicht abgeschöpft werden; wenn das elektrolytische Bad mehrere Metalle enthält, so hängt es von der Stromdichte ab, ob das eine oder andere niederschlägt. Man kann daher das Amalgam, das man darzustellen wünscht, auf elektrolytischem Wege nicht nur von nicht amalgamierbaren Körpern, sondern auch von anderen Metallen reinigen.

Wenn die auf diese Weise billig erhaltenen Amalgame dann, z. B. in Leinensäcken, stark zusammengepresst werden, so quillt fast reines Quecksilber heraus und zersetzt sich das Amalgam teilweise; es bleibt eine leicht pulverisierbare Substanz zurück, die aus Amalgam und Metallpulver besteht. Wenn diese nun bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Amalgams liegenden Temperatur der Destillation unterworfen wird, so trennt sich das Quecksilber vom Metall (besonders gilt dies von Eisen und ähnlichen Metallen), welches letztere in schwammiger, zerreiblicher Form zurückbleibt und im Mörser sich leicht zu äusserst feinem Pulver zerstampfen lässt. Wenn man die Destillation in geeigneter Atmosphäre vornimmt, so kann man verschiedenartige Metallverbindungen darstellen. So erhält man durch Destillation von Eisenamalgam in einem reduzierenden Mittel pyrophorisches Eisen, dem man diese Eigenschaft auch durch geeignete Behandlung nehmen kann. Wenn das Mittel oxydierend wirkt, so erhält man verschiedene bisher noch nicht untersuchte Eisenoxyde und -oxydule.

Verfasser kam auf dieses Verfahren durch Betrachtung des Edison'schen Akkumulators und hatte ursprünglich die Absicht, ein Mittel zu finden, um Eisenoxydul auf bequeme Weise darzustellen. A. G.

Elektrische Leitungsfähigkeit von Aluminiumlegierungen. E. Wilson. (Electr. World, nach Kraft und Licht, II, 100, 1903).

Verf. hat Versuche gemacht, um die während einer gewissen Zeit eintretenden Widerstandveränderungen verschiedener Aluminiumlegierungen festzustellen. Zu diesem Zwecke benutzte er 3,2 mm starke Drähte, welche in London der Wirkung der atmosphärischen Luft vom 11. Juni 1901 bis 23. Juli 1902 ausgesetzt wurden, und zwar befestigte er dieselben an einem auf dem Dach eines Hauses aufgestellten Rahmen. Die beobachteten Wirkungen werden hauptsächlich der Zersetzung des Drahtes an der Oberfläche zugeschrieben. Die Reihenfolge der verschiedenen Metalle in der elektrischen Spannungsreihe war folgende: Aluminium, Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, Silicium. Hiernach liess sich annehmen, dass das Kupfer auf Grund seines grossen Abstandes vom Aluminium in der Spannungsreihe die Zersetzung begünstigen würde, was auch thatsächlich der Fall war. Dasselbe beobachtete man auch beim Nickel für sich allein; bei einer Legierung desselben mit Kupfer zeigte sich jedoch eine geringe Widerstandsabnahme. Das betreffende Probestück ist von Interesse: seine Bruchbelastung betrug 32 kg pro 9 mm und seine Elastizitätsgrenze 25 kg; der Dehnbarkeitskoëffizient war hoch, nämlich 0,0000252 und der Koëffizient der Widerstandsveränderung niedrig mit 0,00178 pro Grad zwischen null und 100° C. N.

Platinelektrode von W. C. Heraeus. Elektrot. Rdsch. XX, 1, 4.

Das Platin ist für die meisten elektrolytischen Prozesse das geeignetste Elektrodenmaterial. Der hohe Preis dieses Metalles erlaubt indessen nur dann seine Verwendung in der Technik, wenn für eine bestimmte Fläche das Gewicht äusserst gering ist. Das Metall darf deshalb nur in äusserst dünnen Blechen oder Geweben angewendet werden. Solche Bleche oder Gewebe in Stärke von nur einigen Tausendsteln Millimeter besitzen einerseits keine mechanische Festigkeit und bieten andererseits dem Stromdurchgang einen so grossen Widerstand, dass ein erheblicher Spannungsverlust auftreten muss. Es war die Aufgabe zu lösen, eine aus dünnster Folie bestehende Platinelektrode für elektrolytische Zwecke zu schaffen, welche bei äusserster Platinersparnis genügende Versteifung besitzt und gleichzeitig die Möglichkeit bietet, nahezu beliebige Stromstärken ohne irgend in Betracht kommenden Spannungsverlust gleichmässig über die Fläche zu verteilen. Dies geschieht von Heraeus dadurch, dass man in ein Glasrohr eine Reihe übereinander liegender Platindrähte einschmilzt, diese im Innern des Rohres mit einer Füllung aus Quecksilber oder anderem Metall in innigen Kontakt bringt und die nach aussen stehenden Drähte ihrer ganzen Länge nach an ein dünnes, dicht an der Glaswand anliegendes Platinblech anschweisst.

Es ist bekannt, sich zur Stromzuführung zu

einer Elektrodeneinrichtung innerhalb des Elektrolyten mehrerer Platinstifte zu bedienen, welche durch die aus Hartgummi bestehende relativ weiche, rohrenförmige Schutzhülle eines Kupferdrahtes hindurch in diesen eingebohrt sind. Die eigentliche Elektrode besteht hier aus einzelnen Kohlestücken, welche auf dem Netz aus Platindrähten aufliegen. Durch diese Einrichtung ist also keine Platinblechelektrode geschaffen, sondern eine Kohleelektrode, welcher durch die beschriebene Einrichtung der Strom zugeführt wird. Ausserdem dürften die durch das Einbohren der Platinstifte in der Schutzhülle erzeugten Löcher Anlass zum allmählichen Eindringen des Elektrolyten zu dem Kupferdraht geben. Es ist ferner bekannt, einer Platinelektrode durch einen in die Wand eines Glasrohres eingeschmolzenen Platindraht den Strom zuzuführen, wobei das Innere des Glasrohres mit Quecksilber gefüllt ist. Diese Einrichtung indessen kann nicht dazu dienen, grösseren Elektroden aus dünnster Platinfolie erhebliche Strommengen zuzuführen. Es fehlt der Halt für die Elektrode selbst, und es fehlt die Möglichkeit, durch einen einzelnen Draht erhebliche Strommengen zuzuführen und gleichmässig über die Elektrodenfläche zu verteilen. Eine Einrichtung, bei welcher Platinbleche oder -Drähte auf ein rahmenförmiges Kupfergestell aufgelötet werden und darauf der Kupferrahmen mit isolierenden Massen überzogen wird, leidet an dem Uebelstand, dass sich kaum ein durchaus sicherer Schutzüberzug auf diese Weise wird herstellen lassen.

Nach Heraeus schmilzt man in die Wandung eines Glasrohres senkrecht übereinander eine grössere Anzahl (je nach der Stromstärke, für welche die Elektrode bestimmt ist) von dünnen Platinstiften ein, so dass diese einerseits frei in das Innere des Rohres hineinragen, andererseits soweit aus der Röhre herausstehen, als die Blechelektrode breit werden soll. Nunmehr schweisst man einen Platinfoliestreifen derart auf die Platindrähte auf, dass die eine Kante des Streifens dicht an dem Glasrohr anliegt. Füllt man nun das Glasrohr mit Quecksilber oder einer Metalllegierung, so kann man unter Vermittlung dieser Füllung der Elektrode je nach Anzahl der Drähte beliebige Strommengen ohne jeden Spannungsverlust zuführen und gleichmässig über dieselben verteilen.

Um Elektroden von sehr grosser Oberfläche zu erhalten, verfährt man in der Weise, dass man zwischen mehreren der beschriebenen Elektroden angeschweisste Platinfolien oder Platindrahtnetze ausspannt. —n.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. — Pierre Lederlin in Chedde, Frankreich. — D. R. P. No. 136 678.

Das Verfahren zur Darstellung von Chloraten und Perchloraten durch Elektrolyse von Lösungen von Chloriden bezw. Chloraten oder Mischungen derselben bei Gegenwart von Chromsäure als Hülfsmittel besteht darin, dass man die Chromsäure während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse ganz oder teilweise im Zustand von Bichromat hält. Zu diesem Zwecke fügt man der Flüssigkeit entweder kontinuierlich oder in Zwischenräumen im Lauf der Elektrolyse oder auf einmal nach der Elektrolyse eine geringe Menge einer verdünnten Säure, im Besonderen verdünnte Salzsäure, zu, die das Ganze oder einen Teil des vorhandenen neutralen Chromats in Bichromat überführt, wodurch ausserdem bei Anwendung von verdünnter Salzsäure während der Elektrolyse der Chlorgehalt sehr niedrig gehalten wird und nach der Elektrolyse sehr rasch ohne jede andere Operation und ohne irgend eine Entwicklung von störendem Chlorgas auf Null sinkt, so dass die aus dem Elektrolysator austretenden Flüssigkeiten völlig entchlort sind, und man daher mit diesen Flüssigkeiten, da sie nicht mehr oxydierend wirken, bequem weiterarbeiten und beliebiges Material für Behälter und Rohrleitungen verwenden kann.

Verfahren zur Herstellung reiner Thonerde aus Bauxit. — Charles Martin Hall in Niagara Falls, V. St. A. — D. R. P. No. 135 553.

Bei diesem Verfahren zur Reinigung von Bauxit mittelst eines von einer Reduktion begleiteten Schmelzprozesses im elektrischen Ofen unter Zusatz von Kohle wird die Masse so lange einer intensiven Schmelztemperatur ausgesetzt, bis nicht nur das Eisenoxyd, sondern auch die Kieselsäure und Titansäure im Wesentlichen reduziert sind und die Reduktionsprodukte, Silicium und Titan, sich mit dem durch Reduktion erhaltenen oder zu diesem Zweck zugefügten Schwermetall zu einer geschmolzenen Legierung zusammengeballt haben, welche nach Beendigung des Verfahrens von der gereinigten Thonerde abgetrennt wird. Die als Reduktionsmittel verwendete Kohle kann ganz oder teilweise durch Aluminiummetall oder eine Aluminiumlegierung ersetzt werden.

Sofern die im Material vorhandene Eisenmenge zur Bildung einer Legierung mit den Reduktionsprodukten der Kieselsäure und der Titansäure nicht ausreicht, wird ein Zusatz einer entsprechenden Menge eines Schwermetalles, beispielsweise von Eisen, gegeben.

Verfahren zur Darstellung von gepresstem Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas durch Elektrolyse von Wasser. — E. Westphal in Steglitz b. Berlin. — D. R. P. No. 135 615.

Die durch die Elektrolyse von Wasser entstehenden Gase (Sauerstoff und Wasserstoff) werden in gesonderte Behälter geleitet und durch fortgesetztes Entwickeln von Gas durch den elektrischen Strom, während dessen die Elektroden behufs Vermeidung eines Polarisationsstromes von sich ansetzenden Gasbläschen beständig befreit werden, in den gepressten Zustand übergeführt.

Positive Polelektrode. — Auguste F. Beyer in Paris. — D. R. P. No. 136 187.

Die aus Retortenkohle hergestellte Elektrode ist zuvor geformt und gebrannt sowie ev. mit einem Deckfirniss versehen und wird dann teilweise mit einem streifenförmigen galvanischen Metallüberzug versehen, durch den der innere Widerstand des Elementes wesentlich vermindert wird. Die Hirnflächen der Elektrode werden dagegen gänzlich von dem Metall bedeckt, so dass sie einen guten Anschluss für die Klemmen bilden.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 133 379. (Zusatz zum Patente No. 124 512.)

Das durch Patent No. 124 512 geschützte Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd ist dahin abgeändert, dass man die Kathode durch ein Diaphragma von der Anode trennt und den Anodenraum dadurch schwach alkalisch hält, dass man das an der Kathode entstehende Alkali von Zeit zu Zeit der Anodenflüssigkeit zusetzt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof-Mannheim. — D. R. P. No. 133 457.)

Bei diesem Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure wird die Elektrolyse in Gegenwart von Schwefelsäure bei niederer Temperatur vorgenommen und die Salpetersäure allmählich nach Massgabe ihres Verbrauches hinzugefügt.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. No. 138 441, (Zusatz zum Patente No. 117 949.

Das Verfahren nach Patent No. 117 949 ist dahin abgeändert, dass man zur Beförderung der ausgleichenden Wirkungen der Hydrodiffusion den Strom zeitweilig ganz abstellt.

Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. — Charles Combes und Alexandre Bigot in Paris. — D. R. P. No. 136 273.

Die Körper bestehen im wesentlichen aus Eisenoxyd und werden nach Art keramischer Produkte durch Formen und Brennen gewonnen. Geeignet ist beispielsweise ein Produkt, das aus 68 Proc. Eisenoxyd, 25 Proc. Thonerde und 7 Proc. Kieselsäure besteht. Elektrolytische Diaphragmen aus dieser Mischung sind sehr widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse.

Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. — Wilhelm Stockmeyer in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 135 080.

Ein Bleiband wird durch Walzen zwischen feststehenden Tischen und Führungsteilen ruckweise, gleichmässig oder periodisch veränderlich vorgeschoben und festgehalten und von der einen oder von beiden flachen Seiten senkrecht oder schräg zur Fortbewegungsrichtung von messerartigen Schneidewerkzeugen bearbeitet. Hin- und hergehende oder umlaufende Stanzen und Messer stanzen Ableitungen und dergl. aus und schneiden fertige Platten von gewünschter Grösse von dem bearbeiteten Bleiband ab.

Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrolytischem Wege. — André Brochet und Georges Ranson in Paris. — D. R. P No. 133 186.

Als Kathodenflüssigkeit wird eine wässrige Alkalichloridlösung und als Anodenflüssigkeit eine wenigstens 130 g Alkalisulfid im Liter enthaltende Alkalichloridlösung verwendet.

Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. — Otto Vogel in Berlin. — D. R. P. No. 137 436.

Die aus Kohle oder Graphit bestehende Elektrode wird mit einem Ueberzug aus Silicium- oder Borcarbid oder aus einem Gemenge beider umgeben zu dem Zwecke, die Elektrode auch in einer sehr hohen Glühhitze, in welcher andere Ueberzüge versagen, gegen das Schmelzgut oder schädliche Gase zu schützen.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Friedrich Wilhelm Bühne in Freiburg i. Br. — D. R. P. No. 136 152.

Es werden aus sehr langen und unter 0,2 mm dünnen, geschnittenen Bleifasern Platten hergestellt, welche in bekannter Weise entweder an den Rändern stärker zusammengepresst oder mit einem besonderen Rahmen umgeben werden.

Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. — Thomas Alva Edison in Llewellyn Park, V. St. A. — D. R. P. No. 137 142.

Die Elektrode besteht aus metallenen zweckmässig aus Stahlblech hergestellten Tragplatte mit grossen viereckigen Oeffnungen, in welcher mit wirksamer Masse gefüllte Behälter befestigt sind. Letztere sind aus elastischem Metall, z. B. vernickeltem Stahlblech, angefertigt und haben fein durchbrochene Seitenwände, die gewellt sein können, und welche über die Kanten der Durchbrechungen der Tragplatte hinübergekrämpt sind, um die Behälter in den Durchbrechungen sicher zu halten. Die Behälter sind zweckmässig aus zwei Schalen zusammengesetzt, von denen die eine etwas tiefer als die andere ist und mit ihren Seitenwänden über den Boden der kleineren Schale gekrämpt ist, wodurch die Schalen fester zusammengehalten werden.

Röntgenröhre mit unschmelzbaren Elektroden. Dr. Th. Guillos in Nancy. — D. R. P. No. 137 146.

Um ein Abschmelzen der Antikathode infolge der auf ihr sich entwickelnden Hitze zu verhüten, findet zur Herstellung der Elektroden an Stelle von Platin Chrom, das einen höheren Schmelzpunkt als das reine Platin besitzt, oder Chromplatin Verwendung.

Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer. — Louis de Torres y Quevedo in Santander, Spanien. — D. R. P. No. 137 315.

Der zur Aufnahme des Kupfers bestimmte Raum wird einerseits von einer halbzylinderförmigen Bleiplatte und andererseits von einem konzentrisch dazu angeordneten Diaphragma aus Pergamentpapier begrenzt.

ALLGEMEINES.

Das Kaiserliche Patentamt macht die beteiligten Kreise darauf aufmerksam, dass eine Gebührenzahlung durch Einsendung von Checks, Wechseln oder sonstigen Anweisungen mit der Gefahr verbunden ist, dass das betreffende Schutzrecht wegen nicht rechtzeitiger Zahlung der Gebühr verfällt, da die Zahlung nicht schon mit dem Eingange der Anweisung beim Patentamt, sondern erst mit ihrer Einlösung sich vollzieht. Das Patentamt kann in solchen Fällen für die Rechtzeitigkeit der — ausserhalb seines Geschäftskreises liegenden — Einlösung der Anweisung eine Verantwortung nicht übernehmen. Die Gebührenzahlung kann nur mittels gesetzlicher Zahlmittel erfolgen, zu welchen derartige Anweisungen nicht zu rechnen sind. Es liegt daher im Interesse der Beteiligten, wenn die Einsendung von Checks u. dergl. künftig nicht mehr an das Kaiserliche Patentamt, sondern unmittelbar an die betreffende Bank bewirkt wird. Letztere wäre dabei zu beauftragen, den Betrag fristgemäss unter Angabe seiner Bestimmung und des Aktenzeichens porto- und bestellgeldfrei an die Kasse des Patentamts abzuliefern oder deren Girokonto bei der Reichsbank hierselbst gutschreiben zu lassen. Hierbei wird darauf aufmerksam gemacht, dass in Fällen der Benutzung des Girokontos bei der Beurteilung der Rechtzeitigkeit einer Gebührenzahlung derjenige Tag in Betracht kommt, an dem die Gebühr dem Girokonto der Patentamtskasse zur Gutschrift gebracht ist.

Die Frage, ob die Patentanwälte der Gewerbesteuer nach dem Gesetze vom 24. Juni 1891 unterliegen, wird von Reg.-Rat Dr. Jacobi (Berlin) im »Preuss. Verw.-Bl.« eingehend untersucht und schliesslich bejaht.

Berlin. Für die grossartige Schenkung der chemischen Industrie an die Technische Hochschule zu Berlin (im Werte von 600000 M.) ist im Park der Anstalt ein besonderes Bauwerk errichtet worden, dessen Vollendung nahe bevorsteht. Es ist ein schlichtes Haus im Renaissancestil, ein Mittelrisalit mit zwei Flügeln, die bronzene antike Opferbecken krönen. An den Giebeln befinden sich Sandsteinkartuschen, von Festons umrahmt; sie sind dem Andenken berühmter Chemiker gewidmet. Man liesst hier: Justus Liebig, geboren 1803, gestorben 1873. A. W. Hofmann, geboren 1818, gestorben 1892. Friedrich Wöhler, geboren 1800, gestorben 1862. Robert Bunsen, geboren 1811, gestorben 1899.

Anwendung der Elektrizität in der Heilkunst. Im vorigen Jahre hat die Mitteilung eines Wiener Arztes, Dr. Jellinek, Aufsehen gemacht, dass chloroformierte Versuchstiere durch hochgespannten Wechselstrom ohne jede weitere schädliche Wirkung erweckt werden können. Ein Gegenstück bildet eine in den Berichten der Französischen Akademie der Wissenschaften veröffentlichte Reihe von Versuchen, welche Stephane Ludee mit einer Gleichstromquelle von niedriger Spannung an Versuchstieren ausgeübt hat und wodurch er Schlaf und totale oder partielle Empfindungslosigkeit hervorrufen konnte. Er benutzte zu seinen Versuchen eine kleine Akkumulatorenbatterie, die er in verschiedener Weise schalten konnte und einen selbstinduktionslosen Unterbrecher. Die Versuchstiere, Hunde oder Kaninchen, erhielten auf den glattgeschorenen Kopf und den Rücken je eine Elektrode. Zu Anfang des Versuches wurde die Spannung so erhöht, dass die Athmung stockte, dann entsprechend erniedrigt, darauf zeigte sich ein vollkommen normaler, gesunder Schlaf des Versuchstieres, der bis zu einer Dauer von zwei Stunden fortgesetzt werden konnte. Während dieser Zeit zeigte das Tier keinerlei Reaktion auf Schläge, Stiche und Kneifen. Wurde dagegen die Spannung nicht bis zu jenem Punkte getrieben, wo die Athmung stockte, so entstand eine Periode krampfhafter Kontraktionen, analog jener bei Chloroformierung.

Im Momente der Stromunterbrechung erwachte das Tier.

Die Angaben, welche Ledne über die günstigsten Strom- und Spannungsverhältnisse macht, sind: Spannung 12 bis 30 *V*, 150 bis 200 Unterbrechungen pro Sekunde, Stromstärke 2 bis 10 Milliampère, auf einem Gleichstrom-Milliampèremeter gemessen. Diese Angaben gehen natürlich, da wir es nicht mit einem Gleichstrome, sondern jedenfalls mit einem Wechselstrome von spitzer Kurvenform zu thun haben, nur Vergleichswerte an. Es ist zu hoffen, dass bei späteren Veröffentlichungen für den Elektrotechniker genauere Daten zu finden sein werden.

Die gleiche Methode verwendete Ledne, um partielle Empfindungslosigkeit bei Menschen herbeizuführen, indem er die Elektrode auf einen oberflächlich stark verzweigten Nervenstrang, z. B. das Mittel des Handgelenkes, auflegte. Es soll eine Anästhesie der von dem Nervenstrang versorgten Partie eintreten, die nur von einer starken, nicht schmerzhaften Kribbelempfindung begleitet ist.

(Comptes Rendus de l'académie des sciences; 1903. No. 3.)

Brand der elektrischen Kraftwerke am Niagarafall. Die Nachricht über die teilweise Vernichtung der grossen Kraftwerke am Niagarafall durch Feuer wurde von manchen Sachverständigen für unrichtig gehalten, weil die dortigen Anlagen so beschaffen sind, dass man eigentlich nicht einzusehen vermochte, was an ihnen brennen sollte. Es sind jetzt Einzelheiten über das Ereignis bekannt geworden, durch die es freilich erklärlich wird, obgleich man nicht recht begreifen kann, dass ein Kraftwerk dieser Art nicht gegen solche Zufälle von vornherein besser geschützt worden ist. Nach den bisherigen Angaben wurde nämlich der Brand durch Blitzschlag verursacht, der die Kabelleitung der alten Station traf und in Brand setzte. Durch die betreffende Kabel wurde die gesamte in dieser Station erzeugte Kraft im Betrage von einigen 50000 PS. zu den Umformern geleitet, um durch letztere aus einer Spannung von 2200 auf eine solche von 11000 Volt erhoben zu werden. Zwischen dem Kraftwerk und dem Gebäude für die Umformer liefen im ganzen 52 Kabel, die eine Brücke zu passieren hatten. Der Blitzschlag verursachte in einigen der Kabel einen Kurzschluss und setzte die Isolierungsmasse in Brand. Das Feuer beschädigte die Brücke und griff auf das Haus der Umformer über. Ungeheure Wassermassen wurden über Brücke und Haus ausgegossen, trotzdem wurden die Kabel vollständig zerstört und einige der Umformer so durchnässt, dass sie auf längere Zeit als unbrauchbar betrachtet werden mussten. Die Folge dieser Ereignisse war, dass die Städte Buffalo, Tonawanda, Lockport und andere Abnehmer der Niagarafallkraftwerke keinen Strom erhielten. In Buffalo und anderen Orten blieben die Strassen unbeleuchtet, und die Strassenbahnen mussten den Betrieb einstellen. Bis die Ausdehnung des Schadens festgestellt war, mussten die Maschinen in dem Kraftwerk ganz zum Stillstand gebracht werden. Trotz der Ausdehnung des Schadens wurden die Wiederherstellungs-Arbeiten mit bewunderungswürdiger Schnelligkeit beendet, was allerdings nur dadurch möglich wurde, dass zufällig fertige Kabel in unmittelbarer Nähe zu beschaffen waren. Am Nachmittag des nächsten Tages erhielt Buffalo bereits wieder Strom, und bei Einbruch der Dunkelheit standen dieser Grossstadt bereits 10000 PS. zur Verfügung,

bald darauf die gesamte Kraftmenge. Die durch das Ereignis entstandenen Verluste müssen, trotzdem der Elektrizitätsmangel nur wenig über 24 Stunden dauerte, sehr bedeutend gewesen sein, da ein grosser Teil des Stromes zu gewerblichen Zwecken in den umgehenden Ortschaften verwandt wird, so dass viele Betriebe stillgestanden haben müssen. Hätte das Feuer auch die Kraftstation ergriffen und die Maschinen irgendwie beschädigt, so wären die Folgen selbstverständlich noch weit ernstere gewesen. Der »Engineer« findet in diesem Bericht freilich noch manches rätselhaft und hält es vor allem für möglich, dass die Ursache des Brandes nicht richtig angegeben worden ist. In der That ist ein Blitzschaden in dieser Jahreszeit zum mindesten unwahrscheinlich. (Engineer u. Die Elektrizität.)

Die Entwicklung der Kraftwerke am Niagarafall. Ueber die Entwicklung der Kraftwerke am Niagarafall hat die amerikanische Zeitschrift »Engineer« einen ausführlichen und belehrenden Aufsatz veröffentlicht. Die Anlage verdient eine Hervorhebung, weil sie in ihrer Entstehung und Ausbreitung gewissermassen die Entwicklung der modernen Elektrotechnik widerspiegelt. Die Wasserkraft der Niagarafälle ist praktisch unbegrenzt, denn die Menge des fallenden Wassers wird nach den besten Messungen auf 300 000 Kubikfuss in der Sekunde angegeben, und dieser Betrag würde bei einer Fallhöhe von 165 Fuss eine Arbeitskraft von 10 Millionen Pferdestärken bedeuten. Die Begründung der Kraftwerke, die heute als ein Weltwunder und eine der grössten Sehenswürdigkeiten zu bezeichnen sind, liegt erst elf Jahre zurück. Damals wurden einige Dynamomaschinen für zweiphasigen Wechselstrom zu 5000 Pferdestärken, mit 250 Umdrehungen in der Minute, einer Spannung von 2200 Volt und einem Stromwechsel von 25 Drehungen in der Sekunde aufgestellt. Sie wurden mit senkrechten Turbinen gekuppelt, die an 136 Fuss langen Schaften in dem Wasserschacht befestigt wurden. Die Turbinen waren von doppelter Konstruktion, wobei die hebende Wirkung des auslaufenden Wassers bei normaler Belastung das Gewicht der sich drehenden Teile der Maschine balanzieren sollte. Diese erste Anlage bedarf nach elfjähriger Benutzung einer bedeutenden Vergrösserung und im besonderen einer wesentlich stärkeren Zufuhr von Wasser, und daher wird jetzt der technische Rekord am Niagara gebrochen werden. Es werden drei Stromerzeuger von je 10 000 Pferdestärken auf der kanadischen Seite zur Aufstellung gelangen and den Kern einer Zentrale bilden, die auf insgesamt 100 000 Pferdestärken gebracht werden soll. Diese ungeheuren Maschinen werden die Grösse der früheren um das Doppelte übertreffen. Anstatt zwei Phasen werden drei gewählt, die Spannung wird von 2200 auf 12 000 Volt erhöht, während die Häufigkeit des Stromwechsels und die Geschwindigkeit die gleiche bleibt. Die Uebertragung des elektrischen Stromes wird mit der unerhörten Spannung von 60 000 Volt geschehen, die der bisher höchsten Spannung, die in Kalifornien zur Anwendung gekommen ist, noch um 10 000 Volt überlegen sein würde.

Neue Aluminiumlegierung. Wie »Echo des Mines et de la Métallurgie« mitteilt, hat ein französischer Ingenieur ein neues Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierung erfunden, welche eine Festigkeit von 20 bis 40 kg pro qmm besitzen soll. Die neue Legierung, deren Zusammensetzung noch Geheimnis des Erfinders ist, soll sich wie Kupfer treiben, in Blech walzen und zu Draht ziehen lassen; sie kann weich bleiben wie reines Aluminium, aber auch die Härte von Stahl annehmen, ohne jedoch brüchig zu werden. Ausserdem soll sich diese mit dem Namen »Reformium« bezeichnete Legierung schmieden, schweissen und löten lassen.

An der Technischen Hochschule zu Berlin hat der Kontreadmiral z. D. Oskar Boeters nach ordnungsmässigem Prüfungsverfahren bei der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde die Würde eines Doktor-Ingenieurs erworben. Der aus Wernigerode stammende und in Charlottenburg ansässige Kontreadmiral war an der Hochschule als Student immatrikuliert und hat im vergangenen Jahre durch Hauptprüfung ein Diplom als technischer Chemiker erhalten, auf Grund dessen ihm dann vom Senat der Grad eines Diplom-Ingenieurs verliehen wurde. Die Prüfung als Doktor-Ingenieur hat Kontreadmiral Boeters mit dem Prädikat »gut« bestanden.

Decklack für zu galvanisierende Waren. Um das Ansetzen des Nickels auf der Rückseite der Ware zu verhindern, benutzt man einen Decklack, den man sich wie folgt zusammenstellt: Reiner Asphalt oder Dammarharz wird mit Zusatz von Mastix in Terpentinol zu einem leichtflüssigen Lack gut durchgerührt. Derselbe wird nach einer Mitteilung in »Kraft und Licht« mit einem Pinsel auf die Stellen, die nicht vernickelt werden sollen, aufgetragen und in gut durchwärmtem Trockenschrank getrocknet; hierauf werden die Waren ca. 1 Stunde in recht kaltes Wasser gelegt, wodurch ein ganz vollkommenes Erhärten stattfindet. Nach dem Vernickeln wäscht man den Lack mit Benzin oder Terpentin ab, reinigt dann die Sachen in Aetzkalilauge oder Sodalauge, spült in heissem Wasser und trocknet in Sägespänen. Sind die Gegenstände von gleicher wiederkehrender Façon, so kann man auch an Stellen des Lackes Hartgummiplatten an den betreffenden Stellen befestigen, wodurch das umständliche Lackieren erspart wird. Beide Verfahren schaden dem Nickelbade nicht im geringsten.

Galvanisierte Wasserleitungsrohre. Auf der 38. Jahresversammlung des mittelrheinischen Gas- und Wasserfachvereins führte Direktor Lempelius-Worms nach dem »Journ. f. Gasbeleucht. und Wasserversorg.« über galvanisierte Wasserzuleitungen folgendes aus: Die sogenannten galvanisierten Rohre erweisen sich gegen die inneren Angriffe normal zusammengesetzter Wasserleitungswässer als äusserst widerstandsfähig; es muss aber hervorgehoben werden, dass sie doch nicht unter allen Umständen ihre Dienste thun, weil Wässer vorkommen, die besondere Beschaffenheit zeigen (z. B. ausserordentliche Weichheit). Es sind eben die besonderen Verhältnisse in jedem Falle zu prüfen, und dies gilt in noch erhöhtem Masse für die Einwirkungen, denen die Aussenseite der Rohre unterworfen ist. Ich stehe allerdings auf dem Standpunkt, dass einem guten Schutze der Rohroberfläche (Asphaltierung) die grösste Wichtigkeit beizumessen ist. Man begreift, dass die fortschreitende Zerstörung ihren Weg gehen wird, ohne dass die extra grosse Wandstärke des Rohres dem entgegen wirken könnte. Es treten eben nach Zerstörung des schützenden Ueberzuges vernichtende Einwirkungen mannigfacher Art ein. Die elektrischen Einwirkungen werden eine Verstärkung überall dort erfahren, wo elektrische Zentralen mit geerdetem Mittelleiter bestehen oder elektrische Strassenbahnen im Betriebe sind; denn wenn die metallische Oberfläche des Rohres freiliegt, werden die elektrischen Ströme sehr geneigt sein, von den ihnen zugewiesenen Wegen abzuirren, um den vorzüglich leitenden Wasserleitungsrohren zu folgen. Es empfiehlt sich deshalb, die Rohre, ebenso wie sonst alle Metallteile der Rohrschellen, Schieber und andere Armaturen, die in die Erde gebettet werden, namentlich aber die Rohrgewinde, auf das sorgfältigste mit einer den elektrischen Strom nicht leitenden Isoliermasse zu überziehen, als welche Theer, Pech oder andere gleichartige Substanzen sich bewähren. Mit günstigem Erfolge werden die Rohre in einer hölzernen Kandel gelegt und dieser dann mit Pech ausgegossen,

Wenn in dieser sorgfältigen Weise verfahren wird, dann werden die schmiedeeisernen Rohre für die Anschlüsse der Häuser an die Gas- und Wasserleitung sich auch weiterhin bewähren, und ihr grosser Vorzug der Unzerbrechlichkeit, den sie vor den gusseisernen Rohren voraushaben, darf auch in Zukunft unbedenklich ausgenutzt werden.

Ueber die Frage, wie weit Akkumulatoren entladen werden dürfen. Wenn es sich darum handelt, Batterien von verschiedener Spannung oder dieselbe Batterie bei verschiedener Leistung zu vergleichen, ist es oft schwierig, den Punkt zu bestimmen, bis zu dem entladen werden soll. Karl Hering empfiehlt deshalb in einer Veröffentlichung im American Institute of Electrical Engineers folgende elegante Lösung des Problems: anstatt bei konstantem Strom oder konstantem Widerstand zu entladen, will er die Leistung durch entsprechende Regulierung konstant halten. Sinkt die Spannung gegen Ende der Entladung schneller, so muss der Strom schneller vergrössert werden, was erst recht einen Spannungsabfall bedingt, der dann wieder eine Erhöhung der Stromstärke verlangt. Man erhält auf diese Weise sehr schnell einen bestimmten Punkt, an dem die Intensität des Stromes für die verlangte Leistung nicht mehr genügt. Es ist nur die Frage, wie sich der Akkumulator zu dieser Behandlung verhält und ob sein Ende nicht dadurch beschleunigt wird. (L'Industr. élect. 1902, Bd. 11, S. 184 u. Journ. Gasb. u. Wasservers.).

Was ist eine neue Erfindung? Wie Geheimer Regierungsrat H. Robolski, gegenwärtig Mitglied des Ministeriums des Innern, in seinem Handbuch der Theorie und Praxis des deutschen Patentrechts anführt, wurde infolge des Fehlens einer Definition des Wortes »Erfindung« die Lösung dieser Frage auch auf das Programm der aus Anlass der Revision des Patentgesetzes einberufenen Enquete des Jahres 1886 gebracht. In der Enquete ist auch von einigen Seiten nochmals unternommen worden, eine feste Begriffsbestimmung zu formulieren. Allein aber, wie Robolski weiter bemerkt, haben auch diese Versuche zu einem befriedigenden Ergebnis nicht geführt, sodass sich schliesslich die Mehrzahl der Sachverständigen dahin erklärte, dass eine richtige Definition nicht zu finden sei. Wir geben nachstehend einige dieser seitdem bekannt gewordenen unrichtigen Definitionen wieder unter Inneschaltung einer neuerdings gemachten voraussichtlich unumstösslichen Aeusserung, welche herauszufinden wir dem freundlichen Leser selbst überlassen. So äussern sich:

Geheimrat Professor Klostermann: Geisteserzeugnis, welches entweder in einem Gegenstand des Gebrauchs oder in einem neuen Hilfsmittel zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen besteht.

Geheimrat Professor Dambach: Schaffung und Hervorbringung eines neuen Gegenstandes oder Produktionsmittels zu materiellen Gebrauchszwecken.

Professor Kohler: Eine auf einer neuen Kombination der Naturkräfte ruhende Schöpfung des Menschengeistes zur Erreichung eines bestimmten Resultats.

Geheimrat Professor Reuleaux: Eine Einrichtung oder ein Erzeugnis auf gewerblichem Gebiete, welche bezüglich eines Stoffes oder eines Werkzeuges oder eines Verfahrens oder Zusammensetzung der zur technischen Wirkung vereinigten Teile von bestehenden Einrichtungen und Erzeugnissen durch weitergehende Wirkung abweicht.

Dr. R. Peull vom Kaiserlichen Patentamt Berlin: Der richtige Gedanke zur Lösung eines technischen Problems auf einer unbekannten Weise, welche bei Kenntnis der Fachlitteratur eines besonderen Intellekts selbst seltens eines Fachmanns bedarf.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kundt, August, weiland Professor an der Universität Berlin, **Vorlesungen über Experimentalphysik.** Herausgegeben von Karl Scheel. Mit dem Bildnis Kundt's, 534 Abbildungen und einer Spektraltafel. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1903. Preis geheftet 15 M., gebunden 17,50 M.

Mit Kundt ist einer der befähigsten Hochschullehrer der Universität Berlin leider allzu früh aus dem Leben geschieden. Besonders seine Vorlesungen waren viel besucht und die Art und Weise seines Vortrags und die Behandlung des Gegenstandes fesselte seine Schüler. Es ist deshalb ein verdienstvolles Unternehmen, — etwas spät zwar — aber doch in grosser Ausführlichkeit, die Vorlesungen dieses beliebten Lehrers gesammelt herauszugeben. Dieselben zeichnen sich durch äusserst klare Wiedergabe und Erklärung der Thatsachen aus; jedes unnötige Eingehen in Theorieen, jedes Abschweifen vom Gegenstande ist strengstens vermieden. Die von Kundt in der Vorlesung vorgeführten Experimente sind genau erläutert und beschrieben und die dazu benutzten Apparate durch Abbildungen wiedergegeben. Das Werk ist jedem Studierenden der Physik aufs Angelegentlichste zu empfehlen und wenn es auch die Macht des gesprochenen Wortes nicht zu ersetzen vermag, so überliefert es uns doch den Geist und die Materie der Kundt'schen Thätigkeit als Lehrer.

Benischke, Dr., Gustav, die Grundgesetze der Wechselstromtechnik, mit 113 eingedruckten Abbildungen, Braunschweig. Verlag und Druck von Friedrich Vieweg & Sohn, 1903. Preis geheftet 3,60 M., gebunden 4,20 M.

Das vorliegende Bändchen bildet das dritte Heft der von dem Verfasser herausgegebenen Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, deren ersten beiden Hefte wir bereits früher besprochen haben. Es behandelt in eingehender und klarer Darstellung die Theorie und die mathematischen Grundlagen der Wechselstromtechnik. Bei der Schwierigkeit des Gegenstandes muss die leichtverständliche Art der Darstellung und die prägnante Behandlung des Stoffes rühmend hervorgehoben werden.

GESCHÄFTLICHES.

Unter der Firma **Kunheim & Co., Rheinau** führt laut uns zugegangenem Zirkular Herr Dr. Erich Kunheim in Berlin die von ihm erworbene bisherige Akt.-Ges. für chemische Industrie in Mannheim-Rheinau weiter. Die Herren B. Lessing und M. Pöhn in Berlin, sowie C. F. Holland und Dr. Kohlstock in Rheinau sind zu Kollektivprokuristen bestellt worden.

Mainz. Verein für chemische Industrie. Der Abschluss für 1902 ergiebt einen Ueberschuss von 566 806 M. (i. V. 616 729 M.), wozu 116 000 M. (i. V. 110 000 M.) Vortrag kommen. Nach Abzug der statutenmässigen Abschreibungen von 126 008 M. (i. V. 119 280 M.) und nach weiteren Rückstellungen soll der Generalversammlung vorgeschlagen werden, 8 pCt. Dividende (wie im Vorjahre) zu verteilen bei einem Vortrag auf neue Rechnung von 120 000 M.

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. Gegenstand des neuen Unternehmens ist die Verfolgung der Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie und Chemie, sowie der Auffindung und Ausarbeitung elektrochemischer und chemischer Verfahren, deren Verwertung und der Handel mit chemischen Produkten. Das Stammkapital beträgt 75 000 M. Als Geschäftsführer ist Herr Dr. Paul Askenasy bestellt.

Frankfurt a. M. Die Chemische Fabrik Elektron-Griesheim errichtet auf ihrem Werke in Bitterfeld, Bez. Halle a. S., grosse Anlagen für den Schwefelkohlenstoff-Betrieb.

Aehim. Chemische Fabrik vorm. Rudolf Grevenberg & Co. in Hemelingen. Grundkapital ist um 100 000 M. erhöht und beträgt jetzt 225 000 M.

Elektrochemische Werke m. b. H., Bitterfeld und Rheinfelden. In den Generalversammlungen beider Gesellschaften wurden die Dividenden auf je 9 pCt. (gegen 10 pCt. im Vorjahr) festgesetzt. Die Rückstellungs- und Amortisationsfonds betragen nunmehr je 40 pCt. des Aktienkapitals.

Die Firma **Umbreit & Matthes, Leipzig-Plagwitz** sendet uns ihren neuesten Prospekt über ihre seit Jahren bewährten Cupron-Elemente, den wir der Beachtung unserer Leser bestens empfehlen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 12g. D. 11448. Ausführungsform chemischer Kontaktverfahren. O. Dieffenbach, Darmstadt.

Kl. 12h. M. 20548. Verfahren zur Behandlung von Holz zwecks Herstellung sehr poröser Behälter und Diaphragmen für Primär- und Sekundärbatterien, elektrolytische Apparate und dergl. Pascal Marino und Guy Marino, Paris.

Kl. 48a. L. 17430. Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Kl. 12h. P. 12894. Verfahren und Apparat zum Behandeln von Gasen, Gasgemischen, Dämpfen u. s. w. mittels des elektrischen Funkens. Harry Pauling, Brandau, Böhmen.

Kl. 21b. G. 17998. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse von Sammlerelektroden bezw. der depolarisirenden Masse von Primärelementen. A. von Grätzel, Hannover.

Kl. 21b. P. 13991. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. Dr. Heinrich Putz, Passau.

Kl. 12i. C. 10401. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien. H. Cuénod und Ch. Fournier gen. Mongin, Genf.

Kl. 21f. S. 15902. Bogenlichtkohle mit Metallsalzgehalt. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21b. E. 7423. Elektrischer Sammler mit unveränderlichem alkalischen Elektrolyten. Thomas Edison Llewellyn Park.

Kl. 21f. H. 27531. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden. Robert Hopfelt, Berlin.

Kl. 21h. E. 8815. Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordnetem band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. Julius Elsnar, Dortmund.

Kl. 21b. E. 7951. Verfahren zur Herstellung von aus Eisen bezw. Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Elektroden für elektrische Sammler. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park.

Kl. 21f. H. 29719. Bogenlampenelektroden. Robert Hopfelt, Berlin.

Kl. 21f. S. 16287. Glühkörper für elektrische Glühlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 48a. C. 10171. Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen. Columbus Elektrizitäts-Ges. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 48a. L. 17846. Verfahren zur Vorbereitung von Metallgegenständen für die galvanoplastische Wiedergabe in heissen Elektrolyten. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Kl. 48a. P. 12858 Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Gegenständen aus Eisen u. s. w. Dr. Heinrich Paweck, Wien.

Erteilungen.

Kl. 21f. 141759. Verfahren zur Herstellung der stromleitenden Verbindung zwischen Glühfäden und Zuleitung in elektrischen Glühlampen. Josef Plachati, Berlin, Pankow.

Kl. 21f. 141908. Einrichtung zur Herstellung des Kohlenniederschlages auf den Verbindungsstellen zwischen Glühfäden und ihren Zuleitungen. E. A. Krüger & Friedeberg, Berlin.

Kl. 21g. 141810. Verfahren zur Herstellung von Isolationsscheiben für Funkeninduktoren. Hans Boas, Berlin.

Kl. 12l. 142245. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen. Dr. Willy Bein, Berlin.

Kl. 21h. 142226. Galvanisches Element mit Regulierfüllvorrichtung. Gustav Rupprecht, und Emil Kaeh, Nürnberg.

Kl. 21b. 142227. Nasses Gaselement. Union-Elektrizitäts-Ges., Berlin.

Kl. 40a. 142433. Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weissblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie. Cäsar Gustav Louis, London.

Gebrauchsmuster.

Anmeldungen.

Kl. 21f. 195405. Galvanische Batterie, bei welcher eine Glühbirne und eine Kontaktvorrichtung in die Batteriehülse eingebaut sind. Friedrich Eschenbach, Berlin.

Kl. 21f. 195465. Anschlusskörper, zum Anschrauben der Fassungen für die Hintereinanderschaltung von Osmiumlampen. Ernst Keller, München.

Kl. 21f. 195466. Anschlusskörper für hintereinander zu schaltende Osmiumlampen, welcher mittels Schraubenstöpsel in die Fassung einer Kohlenfadenglühlampe geschraubt wird. Ernst Keller, München.

Kl. 21f. 195467. Anschlusskörper für Osmiumlampen, welcher mittels Schraubenstöpsel in eine vorhandene, nach aufwärts gerichtete Fassung geschraubt wird. Ernst Keller, München.

Kl. 21f. 197023. Elektrode für elektrische Bogenlampen für Beleuchtungszwecke, mit eingebetteter Metallader. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21f. 197025. Elektrode für elektrische Bogenlampen für Beleuchtungszwecke, mit eingeschobener Metallader. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 3. Juni 1903.

ÜBER ALKALICARBIDE.

Von *Professor Henri Moissan.*

Zur selben Zeit, als wir uns mit dem Studium der Erdalkalien im elektrischen Ofen beschäftigten, verfolgten wir auch das Ziel, Alkalicarbide zu erhalten. Berthelot hatte durch Erhitzen von Kalium und Natrium in einer Atmosphäre von Acetylen gefunden, dass unter Entbindung freien Wasserstoffs Zwischenprodukte entstehen können, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Kalium enthalten. Ferner hat er die Existenz von Alkalicarbiden gezeigt.

Andererseits hatten wir schon vor langer Zeit bemerkt, dass beim Erhitzen von Natrium in einem Kohlenschiffchen das letztere vollkommen aufgelöst wurde, was auf die Existenz einer mehr oder weniger unbeständigen Verbindung schliessen liess, die sich bildete und die sich dann unter den Versuchsbedingungen wieder zersetzte. Ebenso bildet bei der erhöhten Temperatur des elektrischen Ofens ein Gemenge von Alkali und Kohle, massig erhitzt, eine pulverige Masse, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, ein Alkali und eine geringe Acetylenentwicklung ergiebt. Unter diesen Bedingungen scheint sich wohl ein Carbid zu bilden; aber die Erfahrung ist zu ungenügend und die Bedingungen seiner Entstehung sind nicht hinreichend genug studiert, als dass es möglich sein sollte, einen bestimmten Schluss daraus zu ziehen.

Ich habe ausserdem zu beweisen vermocht, dass durch Einwirkung eines Stromes von gasförmigem Acetylen auf Metallammonium-Verbindungen man bald das reine, durchscheinende und krystallisierte Carbid, bald ein ammoniakalisches Derivat des acetylenischen Carbids erhält. Diese letzteren Verbindungen geben durch einfache Dissociation dann das Metallcarbid.

Als unsere ersten Studien über die Carbide genügend durchgearbeitet waren, haben wir das eingehende Studium der Frage der Alkalicarbide wieder aufgenommen, und es hat sich auf diesem Gebiete eine Erfahrung wiederholt, welche wir bereits ganz im Anfang mit dem Calcium gemacht hatten. Wir haben 1898 gezeigt, dass man beim Erhitzen eines Gemenges von metallischem Calcium mit möglichst reinem Russ (der frei ist von Feuchtigkeit und Gas) die Verbindung von Kohle und Calcium in Form einer durchscheinenden und geschmolzenen Masse erhält. Die bei dieser Reaktion entbundene Wärme reichte also hin, um das Calciumcarbid auf seinen Schmelzpunkt zu bringen. Früher haben wir auch gezeigt, dass das Calciumcarbid, wenn man es im elektrischen Ofen stark erhitzt, rasch in Graphit und Metalldampf dissociiert. Der Temperaturunterschied zwischen der Entstehungstemperatur und dem Anfang der

Dissociation ist aber sehr gross, sodass man sich die Leichtigkeit der Bildung des Calciumcarbids im elektrischen Ofen dadurch erklärt, dass man die Entstehung einer sehr grossen Anzahl von Calciumverbindungen annimmt.

Wir haben dann die direkte Verbindung des Metalls mit Kohlenstoff mit Hilfe jener beiden Alkalimetalle zu wiederholen versucht, welche infolge ihrer grossen Verwandtschaft an der Spitze ihrer Gruppe zu stehen scheinen, nämlich mit dem Caesium und dem Rubidium.

Wenn man einen Draht von Caesium oder Rubidium in absolut trockenen Russ bettet und das Ganze in einer luftleeren Röhre erhitzt, so erzielt man bei langsamer Erhöhung der Temperatur die Verbindung des Metalls mit dem Kohlenstoff. Man erkennt den Eintritt der Reaktion daran, dass der Russ im Momente der Vereinigung in der Röhre umhergeschleudert wird. Nach dem Abkühlen findet man in der That inmitten der Kohle eine kleine geschmolzene Masse, die, in Berührung mit Wasser gebracht, eine heftige Entwickelung von Acetylengas ergiebt, das leicht durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert werden kann. Es ist also unter obigen Bedingungen ein Carbid entstanden, aber dasselbe ist nicht rein. Die Verbindung des Metalls mit der Kohle war keine vollständige, weil ein Teil des Carbids sich infolge der bei der Reaktion entbundenen Wärme zersetzen musste.

Wir ersehen daraus, dass die Darstellung der Carbide des Rubidiums und Caesiums schwieriger sein wird, als die derjenigen des Calciums oder Lithiums. Diese beiden Carbide werden sich bei einer Temperatur zersetzen, die ihrer Entstehungstemperatur viel näher liegt, als dies bei den Carbiden der Erdalkalien der Fall ist.

Wir haben im übrigen diese neuen Carbide des Calciums und Rubidiums durch den früher beschriebenen Prozess erhalten. Zu diesem Zweck haben wir zunächst die Ammoniumverbindungen des Caesiums und Rubidiums dargestellt, zwei neue Verbindungen, welche sich mit Leichtigkeit durch Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf das Metall bilden. So haben wir die acetylenischen Carbide $C_2Cs_2C_2H_2$ und $C_2Rb_2C_2H_2$ erhalten, welche, wie alle alkalischen Carbide, im übrigen keine ammoniakalischen Derivate bilden. Indem wir dann diese krystallisierten Verbindungen in einer luftleeren Röhre erhitzten und die Temperatur allmählich steigerten, gelang es uns, sie in Acetylen und Alkalicarbide zu zerlegen, deren Eigenschaften wir dann studierten.

Diese beiden neuen Carbide des Caesiums und des Rubidiums C_2Cs_2 und C_2Rb_2 vervollständigen unsere Kenntnis über die Reihe der Alkalicarbide. Ihr Bildungsprozess zeigt uns, dass ihre Darstellung schwieriger ist, als die des Calciumcarbids. Gleichwohl wird die Darstellung der Alcalicarbide und besonders die der Carbide des Natriums und Kaliums in dem Momente, wo sie durchgeführt sein wird, zu industrieller Anwendung führen. Die Verwirklichung dieser Darstellung wird es ermöglichen, Acetylen gleichzeitig mit Natron- und Kalihydrat darzustellen, also unter absolut neuen und wichtigen ökonomischen Bedingungen.

DIE ENTWICKELUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.*

I.

Die ersten Anfänge elektrochemischer Erkenntnis fallen zeitlich ungefähr mit dem Beginn der Entwickelung der eigentlichen Chemie zusammen. Bekanntlich können wir die letztere von dem Zeitpunkte an datieren, als Lavoisier durch Einführung der Wage eine wissenschaftliche Grundlage in das System chemischer Forschung brachte. Die Chemie und die Elektrochemie sind also ziemlich gleichaltrig.

Die Ursachen nun, warum sie sich so verschiedenartig entwickelten und warum die Chemie einen so mächtigen Aufschwung nahm, während die Elektrochemie immer noch gewissermassen am Beginne ihrer Entwickelung steht, sind bei einiger Kenntnis der Geschichte der exakten Wissenschaften leicht einzusehen. Die Chemie vermochte sich frei und in jeder Hinsicht unabhängig zu entwickeln, denn das hauptsächlichste Agens, das ihr zur Einleitung und Durchführung der Reaktionen zur Verfügung steht,

die Wärme, war in ihren verschiedenen Anwendungsformen schon von alters her bekannt, und wenn es auch mit der Zeit gelang, die vom Menschen zu erreichenden Temperaturgrade immer noch weiter zu steigern, so war doch bereits zu der Zeit, als Lavoisier seine unsterblichen Forschungen begann, ein so weiter Fortschritt in Bezug auf Erzeugung höherer Hitzegrade erreicht, dass von dieser Seite aus einer Entwickelung nach jeder Richtung hin nichts mehr im Wege stand. Anders bei der Elektrocbemie! Ihre Entwickelung stand mit der Entwickelung der Elektrotechnik in engstem Zusammenhange. Nur in dem Masse, wie die letztere fortschritt, vermochte auch die Elektrochemie Fortschritte zu machen, und so sehen wir zwischen den Erfolgen der Elektrotechnik einerseits und denen der Elektrochemie und der mit ihr in so engem Zusammenhang stebenden Elektrothermie andrerseits die engsten Wechselbeziehungen entstehen. Bereits die einfachsten Kenntnisse über die Reibungselektrizität und den Galvanismus führen zu ebenso einfachen und grundlegenden Erkenntnissen elektrochemischer Natur; die fortschreitende Verstärkung des elektrischen Stromes durch den Aufbau grosser Volta'scher Säulen bringt auf elektrochemischem Gebiete die Zerlegung der Alkalien. Die Erkenntnis des elektrodynamoschen Prinzipes leitet den Beginn der Entwickelung der elektrocbemischen Grossindustrie ein, und die durch weitere Fortschritte der Elektrotechnik möglich gewordene Erzeugung höchster Hitzegrade zeitigt die jüngsten bedeutenden Erfolge elektrochemiscber und elektrothermischer Natur, wie sie uns in den klassischen Untersuchungen Moissan's entgegentreten.

Die Frage, ob weitere Fortschritte der Elektrotechnik uns auch auf elektrochemischem Gebiete zu weiterer Erkenntnis führen werden, lässt sich heute weder bejahen noch verneinen. Im Augenblicke scheint ein gewisser Stillstand eingetreten zu sein, der, um ein in jüngster Zeit auf physikalischem und elektrocbemischem Gebiete so beliebt gewordenes Schlagwort zu variieren, dazu geeignet ist, einen Ausbau in die Tiefe sowohl wie in die Breite[1]) zu ermöglichen. Ob und inwieweit sich die gegenwärtige Forschung hierbei auf dem richtigen Wege befindet, das soll am Schlusse unserer Betrachtungen eingehend erörtert werden. Da ein vorurteilsfreies Eingehen auf diese Frage aber nur dann möglich sein wird, wenn wir sie auf Grund der geschichtlichen Entwickelung der Elektrochemie vornehmen und da, wie im Leben selbst, so auch hier, die Geschichte die beste Lehrmeisterin sein wird, so sei zunächst ein Ueberblick über die geschicbtliche Entwickelung der Elektrochemie und über ihre Beziehungen zu den Fortschritten wissenschaftlicher Erkenntnis im allgemeinen und zum wirtschaftlichen Leben im besonderen vorausgeschickt.

———

Wann und wo die ersten Beobachtungen elektrochemischer Natur gemacht wurden, lässt sich heute wohl kaum mehr feststellen. Sicherlicb haben bereits manche Völker des Altertums einzelne Kenntnisse besessen, die, streng genommen, als elektrochemische angesprochen werden müssen. So z. B. war es zweifelsohne bekannt, dass eiserne in Kupferlösung gelegte Gegenstände sich mit einer Kupferschicht überzogen. Die Schriften der Alchimisten enthalten eine Fülle von Beobachtungen ähnlicher Natur und diese Beobachtungen dürfen uns nicht Wunder nehmen, spielten doch die Vitriole eine grosse Rolle bei der alchimistischen Tätigkeit. Inwieweit bei der Vornahme von Experimenten, welche zu derartigen Beobachtungen führten, unbewusst schwache elektrische Ströme erzeugt oder galvanische Elemente hergestellt wurden, wäre eine Aufgabe, die der weiteren Erforschung noch bedarf.

Bereits vor der Entdeckung des Galvanismus waren einige Versuche bekannt, die auf der Verwendung der Reibungselektrizität beruhten und die wir als elektrochemische betrachten müssen. Es sei in dieser Hinsicht nur an den bekannten Versuch mit der sogenannten von Volta 1776 erfundenen elektrischen Pistole erinnert, bei der durch das Durchschlagenlassen des mittelst einer Elektrisiermaschine oder einer Leydener Flasche erzeugten elektrischen Funkens durch eine Pulverladung diese zur Explosion gebracht wurde. Hier wurde also in ähnlicher Weise durch einen elektrischen Lichtbogen im kleinen ein chemischer Prozess eingeleitet, wie dies ja auch heutzutage noch bei den verschiedenartigsten elektrochemischen resp. elektrothermischen Prozessen in grösserem Massstabe geschieht. Auch die Versuche, Naphtha, Alkohol u. s. w. durch elektrische Scbläge zu entzünden u. s. w., gehören, streng genommen, hierher.

Die erste uns bekannte deutlich beschriebene Beobachtung elektrochemischer Natur fällt, wie wir bereits erwähnten, mit dem Beginn der exakten chemiscben Forschung

[1]) S. u. a. Ostwald, Elektrochemie; Leipzig 1896, S. 45. Haber, Zeitschrift für Elektrochemie, 1903. 16, 291. König, Beiblätter zu den Annalen der Physik. 1903. 5, 502 u. s. f.

zeitlich zusammen. Sie rührt von niemand Geringerem als Priestly her. Aus der Art und Weise der Beschreibung seines Versuches aber geht hervor, dass vor ihm bereits Andere ähnliche Versuche angestellt haben. Priestly[2]) berichtet:

»Ich stellte aus keiner andern Absicht Versuche mit der Elektrizität an, als um etwas zu bestimmen, was man schon sehr oft versucht, aber meines Wissens niemals gänzlich erreicht hatte. Ich wollte nemlich die blaue Farbe eines flüssigen Wassers, das mit einem vegetabilischen Safte gefärbt war, roth färben.«

»Ich nahm daher eine gläserne Röhre, die ongefähr $^1/_{10}$ eines Zolles im Durchmesser hatte (16. Fig. 19). An das andere Ende küttete ich ein Stück Drath b, worauf ich eine metallene Kugel steckte. Den untersten Theil von a an füllte ich mit Wasser, das ich mit Lackmus, oder mit Orseilleblau, oder vielmehr purpurn färbte. Man kann diese Röhre sehr leicht vermittelst einer Luftpumpe füllen, wenn man das Rohr in ein Gefäss mit gefärbtem Wasser setzt.«

»Nachdem ich nun alles so zubereitet hatte, und ohngefähr eine Minute lang elektrische Funken zwischen den Draht b und das gefärbte Wasser bey a hatte schlagen lassen; so fieng der obere Theil desselben an, roth durchzuscheinen, und in zwo Minuten darauf hatte er sich vollkommen gefärbt. Der rothe Theil aber, der ohngefähr $^1/_4$ Zoll betrug, vermischte sich nicht gänzlich mit der übrigen Wassersäule. Ich bemerke hierbey noch, dass, wenn ich unter dem Schlagen des Funkens das Rohr schief hielt, die Röthe sich zweymal weiter bey dem tiefern Theile, als bei dem höhern erstreckte.«



Fig. 19. Aus »Priestleys, Experiments and observations.

»Allein, unter allen diesen Beobachtungen war wohl diese die allerwichtigste, aber auch die allerunerwartetste, dass die Flüssigkeit in eben dem Verhältnisse, wie sie roth zu werden anfieng, dem Drathe näher kam, so dass der Raum der Luft, in der der Funken geschlagen hatte, vermindert wurde; und zwar betrug diese Verminderung, wie ich endlich noch fand, ohngefähr $^1/_5$ des ganzen Raums. Auch fortgesetztes Elektrisiren brachte keine merkliche Wurkung weiter hervor.«

»Um nun zu bestimmen, ob die Ursache

[2]) Experiments and observations on various kinds of air, Manchester 1775. Deutsche Ausgabe. Wien und Leipzig, bei Rudolf Gräffer, 1778. Erster Teil. S. 178.

der veränderten Farbe in der Luft oder in der elektrischen Materie enthalten wäre, so dehnte ich die Luft, welche in der Röhre vermindert worden war, vermittelst einer Luftpumpe so aus, dass sie alles blaue Wasser heraustrieb, und liess an ihrer Stelle neues wiederum hinein. Nun brachte aber die Elektricität weiter keine merkliche Würkung, weder in der Luft, noch in der Flüssigkeit hervor; so dass man augenscheinlich sehen konnte, dass die elektrische Materie die Luft zersetzt, und daraus etwas einer Säure ähnliches niedergeschlagen habe.«

»Um ferner zu bestimmen, ob der Drath etwas zu dieser Würkung beygetragen habe, nahm ich Dräther von verschiedenen Metallen, Eisen, Kupfer, Messing und Silber. Allein bey ihnen war der Erfolg der nemliche.«

»Dieses erfolgte auch, wenn ich den elektrischen Funken ganz und gar ohne Drath, vermöge einer gebogenen Glasröhre auf folgende Art schlagen liess. Ich setzte einen jeden Schenkel der Röhre (19. Fig. 19.) in ein Gefäss mit Quecksilber, das ich unter der Luftpumpe zu der Höhe a, a, in einem jeden Schenkel a und b so lange steigen liess, bis der Raum in jedem Schenkel a und b mit dem blauen Wasser, und der Raum zwischen b und b mit gemeiner Luft angefüllt war. Nach dieser Vorbereitung liess ich den elektrischen Funken von einem Schenkel bis zum andern überschlagen, so dass er von der Flüssigkeit in dem einen Schenkel der Röhre bis zur Flüssigkeit in dem andern durch den mit der Luft angefüllten Raum schlug. Es wurde hierauf das Wasser in beyden Schenkeln roth, und der mit Luft angefüllte Raum zwischen beyden wurde, wie vorher, kleiner.«

Der eben geschilderte Versuch Priestley's erregte in der damaligen wissenschaftlichen Welt ebenso wie seine übrigen Untersuchungen über die Natur der Luft bedeutendes Aufsehen und die hervorragendsten Forscher prüften denselben nach. Bei Gelegenheit einer solchen Nachprüfung wurden durch Cavendish die Ursachen, die den von Priestly beobachteten Erscheinungen zu Grunde lagen, wissenschaftlich richtig erkannt, indem er nachwies, dass unter dem Einfluss des elektrischen Funkens aus Stickgas und Sauerstoffgas Salpetersäure entstehe.

Auch von Berthollet rührt eine aus dem Jahre 1785 datierende Beobachtung her, die des Interesses nicht entbehrt. Beim Durchschlagenlassen elektrischer Funken durch Ammoniakgas hatte man bemerkt, dass eine unerklärliche Raumvergrösserung entstehe. Berthollet bewies, dass der elektrische Funken hierbei eine Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandteile hervorbringe.

Die wichtigste unter allen Entdeckungen jedoch, die die Elektrochemie der Periode vor der Entdeckung des Galvanismus verdankt, ist die Erkenntnis von der Zerlegbarkeit des Wassers durch die Elektrizität. Die grundlegenden Untersuchungen zu diesem Erfolg rühren eigentlich von Lavoisier und Laplace her (1781). Ihre Untersuchungen, welche infolge der Stürme der Revolution zuerst teilweise übersehen wurden und erst später wieder durch das Verdienst Biot's die ihnen gebührende Beachtung fanden, betrafen das Verhalten verschiedener Metalle beim Auflösen in verdünnten Säuren. Es gelang ihnen anlässlich dieser Untersuchungen, als sie im Jahre 1782 in Gegenwart Volta's wiederholten, mit Hilfe des Voltaschen Kondensators den Nachweis des Entstehens von Elektrizität zu führen. Diese Erscheinung wurde, wie bereits erwähnt, wenig beachtet, und erst nach der Entdeckung des Galvanismus und nachdem die Wogen der Revolution sich geglättet hatten, wurde man wieder auf sie aufmerksam. Die soeben geschilderten Versuche, welche Lavoisier vorgenommen hatte, um die Theorie der Bildung des Wassers aufzuklären, hatten befruchtend auf die Tätigkeit anderer Chemiker gewirkt und deren Bestrebungen in gewisser Hinsicht beeinflusst. Zu diesen gehören die beiden holländischen Chemiker Deimann und Paets van Troostwyk. Sie erkannten (1789), dass die Versuche Lavoisier's noch keine genügende Erklarung für die Art und Weise der Bildung des Wassers abgaben, und bei weiteren Bemühungen, jene Versuche zu vervollständigen, gelang ihnen zuerst eines der wichtigsten elektrochemischen Experimente, nämlich die Zerlegung des Wassers in seine Bestandteile mit Hilfe des elektrischen Stromes. Dass es der elektrische Strom selbst sei, der diese Zerlegung herbeiführe, darüber wurden sie sich freilich auch nicht klar. Sie schrieben vielmehr die ganzen beobachteten Erscheinungen dem Einflusse des Lichtes, das der elektrische Funken ausstrahle, zu. Einige Jahre vorher hatte nämlich Berthollet beobachtet, dass Salpetersäure im Lichte Sauerstoff abgebe, und es lag somit der eben geschilderte Trugschluss, hier eine Lichtwirkung des elektrischen Funkens zu erblicken, sehr nahe.

Alle die in vorstehenden Zeilen geschilderten Versuche fallen, wie wir bereits erwähnten, in die Zeit vor der Entdeckung des Galvanismus. Das Jahr 1790, in welchem

Galvani den Anstoss zu einer neuen Entwicklungsperiode im Leben der Wissenschaft, der Technik und damit auch der Menschheit gab, musste auch auf die weitere Entwicklung der Elektrochemie von entscheidendem Einfluss werden. An dieser Entwicklung hat Galvani selbst weiter keinen Anteil genommen — er war sich ganz im Gegenteil überhaupt in keiner Weise bewusst, dass den von ihm beobachteten Erscheinungen irgend ein chemischer Vorgang zu Grunde liegen könne. Auch Volta, der die Versuche Galvani's weiter fortsetzte und durch die Konstruktion der nach ihm benannten Säule den Anstoss zur Entwicklung unserer heutigen Industrie der galvanischen Elemente und Akkumulatoren gab, erblickte in den bei seiner Säule auftretenden Erscheinungen noch nichts von chemischen Ursachen.

Noch in demselben Jahre jedoch (1800), in dem er seine Säule konstruiert hatte, wurde dieselbe zum ersten Mal in den Dienst der Elektrochemie gestellt. Der englische Forscher Nicholson, Besitzer einer weltberühmten Erziehungsanstalt in London und Herausgeber des »Journal of natural philosophy, chemistry and the arts«, hatte im Vereine mit dem Physiker Carlisle Versuche mit der Volta-schen Säule angestellt[3]). Ihre erste, durch Zufall herbeigefürte Beobachtung ist weiter unten beschrieben (s. S. 54 u. 55). Dieselbe führte sie bald zu zielbewussten Versuchen. Am 2. Mai 1800 schlossen sie in eine mit Korkstöpseln versehene Röhre Wasser ein, durch das sie den elektrischen Strom hindurchleiteten. Es entstand sofort ein Strom feiner Luftblasen, den sie richtig als Wasserstoff erkannten. Zugleich bemerkten sie aber, dass an beiden Polen eine Gasansammlung eintrat und zwar an dem einen Wasserstoff und an dem anderen Sauerstoff. Diese Entdeckung überraschte sie im ersten Momente sehr, sie sprachen jedoch damals bereits den richtigen Grundsatz aus, dass hier ein allgemeines Gesetz der Wirkung der Elektrizität bei chemischen Vorgängen vorzuliegen scheint.

Die Untersuchungen wurden bald weiter verfolgt. Zunächst erkannten Nicholson und Carlisle selbst, dass bei Verwendung von Lakmustinktur zu dem vorstehend geschilderten Experiment eine Rotfärbung desselben am Zuleitungsdrahte des positiven Poles eintrete, gerade als ob eine Säure entstanden sei. Cruikshank[4]) bestätigte zunächst die Beobachtungen von Nicholson und Carlisle und dehnte sie noch auf eine Anzahl weiterer Pflanzenfarben aus. Ebenso erkannte er richtig, dass die Umgebung des negativen Drahtes alkalische Reaktion zeigte. Cruikshank war auch der erste, der quantitative Messungen in Bezug auf die Menge der entstandenen Gase anstellte. Diese Messungen waren jedoch sehr ungenau und führten zu vollkommen falschen Resultaten. Bessere Erfolge hatte Simon[5]), Professor in Berlin, der sich gleich anderen Forschern jener Zeit (Davy, Volta, Ritter, Berzelius, Hisinger u. A.) mit Untersuchungen über die Wasserzerlegung befasste. Mit Hülfe eines zweieinhalb Monate lang fortgesetzten Dauerversuches gelang es ihm, so viel Gas aus zersetztem Wasser anzusammeln, dass er genaue Messungen vornehmen konnte. Während dieses Dauerversuches hat er denselben ununterbrochen durch Messungen resp. Wägungen kontrolliert. Das Resultat war eine ziemlich genaue Bestimmung der bei der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom entstehenden Gasmenge.

Nach den bahnbrechenden Versuchen Cruikshank's und den quantitativen Messungen Simon's erhob sich ein lebhafter Streit unter den verschiedenen Gelehrten der damaligen Zeit über die Art der entstehenden Gase, über die Richtigkeit der Methoden, über die quantitativen Verhältnisse usw. usw. Dieser Streit nahm die lebhaftesten Dimensionen an und führte zu mancherlei höchst sonderbaren Veröffentlichungen, unter denen wir nur diejenigen des Bologneser Gelehrten Francesco Pacchiani hervorheben wollen, die von Brugnatelli in Pavia bestätigt, bald aber von Ritter auf ihr richtiges Mass zurückgeführt wurden. Der letztere hat sich überhaupt grosse Verdienste um die Begründung der wissenschaftlichen Elektrochemie und um die Vervollkommnung elektrochemischer Forschungsmethoden erworben. Er hat bereits darauf hingewiesen, dass »das System der Elektrizität zugleich das System der Chemie und umgekehrt werden wird« (1798), eine von weitblickendem Geiste und richtiger Auffassung zeugende Behauptung, die sich in der Folgezeit vollinhaltlich bestätigen sollte. Es ist auch zweifellos, dass die sogleich zu besprechenden grundlegenden Experimente Davy's in gewissem Sinne von den Untersuchungen Ritter's inspiriert wurden. Ehe wir jedoch zu diesen Unter-

[3]) Journal of natural philosophy, chemistry and the arts. 1800. IV. Juliheft. 179. Gilberts Annalen 1800. VI. 346.

[4]) Loc. cit. IV. 187. Annalen 1800. VI. 360.

[5]) Gilberts Annalen 1802. X. 282.

suchungen Davy's übergehen, sei noch eines Versuches erwähnt, der zwar in eine etwas spätere Zeit fällt, der jedoch in gewissem Sinne einen Abschluss für alle die Versuche und Untersuchungen darstellt, die über die Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom angestellt wurden. Dieser Versuch bedeutet zugleich die erste Verwendung derartiger Wasser-Zersetzungen für technische Zwecke, freilich in ganz anderem Sinne, als dies heute der Fall ist. Die Versuche, welche wir meinen, rühren von Samuel Thomas Sömmering her und betreffen nichts Geringeres als die Konstruktion des ersten Telegraphen, eine Konstruktion die sich auf elektrochemischen Prinzipien, und zwar auf der Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom, aufbaut. Der Apparat, den Sömmering zu seinen Versuchen benutzte, ist Eigentum der Nachkommen Sömmering's und befindet sich in der Sammlung des physikalischen Vereins in Frankfurt a. M.; eine im Reichspostmuseum zu Berlin aufgestellte Kopie desselben ist zweifellos eines der interessantesten Objekte der Abteilung für elektrische Telegraphie. Dieser Apparat wurde von Sömmering im Jahre 1809 konstruiert. Er besteht aus einer Volta-schen Säule, die den Strom liefert, und zwei Gestellen, deren jedes 25 goldne Spitzen oder Stifte enthält, die den Buchstaben des Alphabets entsprechen; die Stifte des einen Apparates (des Empfängers) befinden sich in einem mit Wasser gefüllten Gefässe und sind durch Drahtleitungen mit den entsprechenden Stiften des Gebeapparates verbunden. Die letzteren sind so eingerichtet, dass sie jeder einzeln mit der Volta'schen Säule in Kontakt gesetzt werden können. Sobald dieser Kontakt hergestellt ist, findet

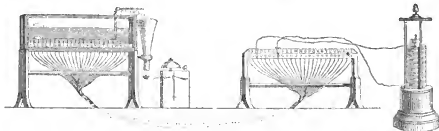


Fig. 20. Sömmerings elektrochemischer Telegraphenapparat. Nach dem Originalmodell.

an dem entsprechenden Stifte des Empfängers eine Gasentwickelung statt, an der der das Telegramm Aufnehmende erkennen kann, welcher Buchstabe gemeint ist. Die Reihenfolge der Gasentwickelung giebt das Telegramm. Dies ist in ihren hauptsächlichsten Grundzügen die Einrichtung. Das Eingehen auf nähere Details würde zu weit führen, es sei deshalb vermieden; nur das eine sei noch erwähnt, dass am Empfangs-Apparat zugleich eine Weckvorrichtung angebracht ist, die von selbst die Aufmerksamkeit erregen soll, sobald ein Telegramm aufgegeben wird. Dieselbe besteht aus einem im Wasser angebrachten horizontal liegenden doppelarmigen Hebel, an dessem einem Ende ein Löffel angebracht ist, der seine Höhlung nach unten kehrt, und in der sich die Gasblasen ansammeln. Durch den Druck des Gases wird dieser Löffel nach einer Weile emporgehoben. Infolgedessen verändert der andere Hebelarm seine Stellung und lässt ein auf ihn lose aufgestecktes Metallkügelchen herabgleiten, welches auf einen an einem Sperrhaken befestigten Schale fällt und dadurch die Auslösung eines Läutewerkes bewirkt.

Wenden wir uns nun den Untersuchungen Humphry Davy's zu, so sei vorausgeschickt, dass dieselben ebenfalls von Versuchen über die chemische Zerlegbarkeit des Wassers durch den elektrischen Strom ihren Ausgang nahmen. Die Art und Weise, in der zu jenen Zeiten gearbeitet wurde, brachte es mit sich, dass man eigentlich nie dazu kam, wirklich chemisch reines Wasser zu zersetzen, und die Verunreinigungen des Wassers einerseits, die Beschaffenheit der verwendeten Gefässe andererseits hatten zur Folge, dass man lange Zeit glaubte, bei der Zersetzung des Wassers entständen teils saure, teils alkalische Produkte. Fast alle Forscher waren diesem Irrtume unterworfen, bis es Davy im Jahre 1806 gelang, ihn in eleganter und unzweifelhafter Weise bis in seine kleinsten Details aufzuklären. Zwar

schreibt Berzelius[6]), dass bereits Simon bewiesen und er durch seine Versuche mit Hisinger 1803 bestätigt habe, »dass aus reinem Wasser weder Säure noch Alkali, sondern bloss Sauer- und Wasserstoffgas erhalten werde«. Diese Angabe ist in der Weise zu verstehen, dass Davy seine bereits 1800 begonnenen Versuche, die aber nur die Wasserzersetzung im allgemeinen betrafen, schon 1801 Bekannten mitteilte, und sie erst 1806, endgiltig abgeschlossen, erweitert veröffentlichte, während Simon's, dem zweifellos die Priorität vor Davy gebührt, Versuche 1801 bereits publiziert wurden[7]). Die von Berzelius citierte Abhandlung aus dem Jahre 1803 aber enthält die angeführte Thatsache nirgends präcise ausgesprochen; es wird vielmehr lediglich in einer Fussnote[8]) erwähnt, dass Hisinger einen Versuch angestellt habe, der beweist, dass die entstehenden Produkte aus Verunreinigungen resultieren. Erst später äussert Berzelius, dass er an diesen Versuchen selbst teilgenommen[9]). Berzelius ist überhaupt gerade in Bezug auf historische Angaben oft sehr unzuverlässig[10]). Die Art und Weise, wie Berzelius von Davy's Versuchen spricht, ist überhaupt an dieser Stelle etwas gefärbt; er sagt: Davy wiederholte vier Jahre später diese (i. e. Berzelius' und Hisinger's) Versuche mit grösseren Apparaten[11]). Davy aber bewies, dass die Säuren und Alkalien, die man bei der Wasserzerlegung stets bemerkt hatte, nur dann auftreten können, wenn sie in Form von Salzen oder auch in freiem Zustande bereits in den verwendeten Gefässen vorhanden waren. Durch Verwendung von Gefässen aus solchen Stoffen, die durch Wasser nicht angegriffen wurden, nämlich von Bechern aus Gold und Platin, wies er nach, dass bei der Zerlegung von Wasser durch den elektrischen Strom nur reiner Wasserstoff und Sauerstoff entstehe, und dass das Auftreten von Alkalien resp. von Säuren, an den Polen vollkommen wegfalle. Andererseits bewies er, dass man aus Gefässen, die gegen Wasser nicht vollkommen indifferent waren, beliebige Stoffe abzuscheiden vermöge. So gelang es ihm, aus gläsernen Gefässen Alkali zu erhalten. Andere Gefässe aus Marmor, Serpentin, Lava, Achat und Basalt lieferten die verschiedenartigsten Säuren und Alkalien als Produkte der Wasserzersetzung. Auch die Gefässe aus Gold und Platin gaben manchmal Spuren von Alkali oder von Säure, aber Davy erkannte sofort richtig, dass diese von dem in der Luft enthaltenen atmosphärischen Stickstoff herrührten, und bewies die Richtigkeit seiner Folgerungen an verschiedenen Experimenten.

Vom Jahre 1805 an tauchen auch elektrochemische Theorieen in grösserer Menge auf, die jedoch auf die Entwicklung der Wissenschaft selbst zunächst ohne einschneidenden Einfluss waren. Derartige Theorieen rühren her von Grotthuss, Davy, Wollaston, Schweigger, dem Erfinder des Multiplikators und — last, not least — von Berzelius. Wir können diese Theorien um so mehr umgehen, als sie, wie bereits erwähnt, einen wesentlichen Einfluss auf die Weiterentwicklung elektrochemischer Thatsachen kaum ausübten. Ein derartiger Einfluss beginnt erst durch die später zu besprechende Theorie Faraday's. Es sei deshalb nur erwähnt, dass Grotthuss im Jahre 1805 eine von guter Beobachtung zeugende Erklärung dafür gab, weshalb die durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Bestandteile sich an den Polen ansammelten. Auch Schweigger stellte eine sogenannte »krystallelektrische Theorie« auf, die niemals Bedeutung erlangte, die aber doch deshalb erwähnenswert ist, weil er in derselben bereits an den kleinsten Teilen der Körper Pole annahm, und weil er auf die Beziehungen zwischen diesen Polen und der freien Elektrizität hinwies.

Es hat aber wenig Interesse, alle diese Theorien ausführlicher zu behandeln. Welcher Art die elektrochemischen Theorien dieser Epoche waren, das charakterisiert Whewell mit den Worten[12]): »Man könnte die Spekulation in jener Zeit über diesen Gegenstand in drei verschiedene Zweige teilen: in die Theorie der Volta'schen Saule, in die der elektrischen Zersetzung und endlich in die der Identitat der chemischen und elektrischen Kräfte, von denen die letzte eigentlich jene zwei vorhergehenden als in sich enthaltend betrachtet werden kann.«

---

6) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. Aus dem Schwedischen übersetzt von Blöde und Palmstedt. Dresden. 1823. I. 117.

7) Gilberts Annalen 1801. VIII. 41 und 492. IX. 386.

8) Afhandling on Galvanismen. S. 79. Söderbaum, Berzelius, Leipzig 1899. S. 35.

9) Lärbok i Kemien. I. 2. Aufl. S. 122 (1817). Södermann, Berzelius, Leipzig 1899. S. 35. Vergleiche hierzu noch: Neues allgemeines Journal der Chemie. 1803. I. 115. Gilberts Annalen 1807. XXVII. 270.

10) Man vergleiche z. B. die Verwechselung von Wenzel und Richter in der Geschichte der Entwicklung der Lehre von den chemischen Proportionen (Lehrbuch, übersetzt von Wöhler. Dresden 1827. III. 1. 27.) usw.

11) Berzelius, Lehrbuch. 1823. I. 117.

12) Whewell, Geschichte der induktiven Wissenschaften, nach dem Englischen von J. J. von Littrow, Stuttgart 1884, III. Teil, S. 188.

Die Theorie, die vor dem Auftauchen der Berzelius'schen (1819) den meisten Anklang bei den Fach- und Zeitgenossen fand, und die selbst durch diejenige von Berzelius in ihrem Ansehen nicht wesentlich erschüttert werden konnte, war die Davy'sche. Von ihr giebt Dumas[13]) eine charakteristische Darstellung mit den Worten:

»Diese (Davy's) Vorstellungen können nicht richtig sein; allein sie sind schön und besitzen etwas Erhabenes; man kann sich nicht enthalten, sie zu bewundern. Sie bilden ein vortreffliches und vollstandiges System, welches sich ebensowohl allgemeinen Begriffen als Einzelheiten anpasst . . . Achtung gebührt dem System, welches solche Resultate hervorgebracht, und Ruhm dem Manne, welcher es erschaffen hat und davon so schöne Anwendungen zu machen verstand.«

Wenden wir uns nun wieder den Fortschritten der praktischen Elektrochemie zu! Davy, von dem ein zeitgenössischer Autor beim Erscheinen seiner ersten Arbeiten wohlwollend bemerkt, »dass er auf allen Gebieten der Physik gut beschlagen sei«[14]), führte bald durch weitere Versuche von einschneidendster Bedeutung ein neues Stadium in der Entwicklung der Elektrochemie herbei.

Diese Versuche betrafen die Zerlegung der Alkalien durch den elektrischen Strom und die Isolierung der Alkalimetalle aus denselben. In den »Bakerian Lectures« vom 12. und 19. November 1807 machte er der Royal Society in London die erste Mitteilung von dieser wichtigen Entdeckung, die dann in einer Abhandlung im ersten Heft der Publikationen der Gesellschaft im Jahre 1808 im Druck erschien[15]).

Davy operierte bei diesen Versuchen, die zur Entdeckung der Alkalien führten, mit einem grossen Trogapparat von 250 Plattenpaaren. Er hatte vorher richtig erkannt, dass reines und vollkommen trockenes Kali ein Nichtleiter der Elektrizität sei und dass es bereits durch Zutritt ganz geringer Mengen von Feuchtigkeit leitend werde. Aus diesem Grunde liess er das Kali, welches zu seinen Versuchen diente, zunächst einige Sekunden lang unter dem Zutritt der Luft liegen, wodurch es an der Oberfläche leitend wurde. Dann legte er es auf eine isolierte Platinscheibe, die mit dem negativen Pole seiner Batterie verbunden war, und stellte durch Berührung der Oberflache des Kalis mit dem positiven Drahte den Stromschluss her. Das Kali begann im Momente des Stromschlusses zu schmelzen und zwar zunächst an den beiden Punkten des Stromeintrittes und des Stromaustrittes. Davy beschreibt die durch die Elektrolyse hervorgebrachten Erscheinungen in sehr exakter und ausführlicher Weise: An der Stelle des positiven Pols bemerkte er ein starkes Aufschäumen, an der des negativen hingegen sah er kleine Kügelchen entstehen, die in ihrem Aussehen an das Quecksilber erinnerten und die zum Teil sofort im Entstehungsmomente verbrannten, wobei eine lebhafte Flamme und explosionsartige Erscheinungen auftraten, während sie zum anderen Teil sich an ihrer Oberfläche mit einer weissen Schicht überzogen.

Weitere Versuche führten Davy zu der Ueberzeugung, dass diese Kügelchen in der That die Basis des Kalis darstellten. Da es im ersten Moment den Anschein hatte, als ob für ihre Entstehung das Vorhandensein der Unterlage aus Platin von massgebendem Einfluss sei, so wiederholte er bald darauf die Versuche unter Verwendung der verschiedenartigsten anderen Metalle, wobei er jedoch stets dasselbe Resultat erzielte.

Davy, der, wie wir sogleich sehen werden, durch die Entdeckung des elektrischen Lichtbogens der Begründer unserer heutigen Elektrolyse auf feuerflüssigem Wege wurde, war in der That gleichzeitig der erste, der auch die Elektrolyse des Kaliums aus geschmolzenen Elektrolyten durchführte. Die Versuchsanordnung war hierbei die folgende: Er schmolz eine Portion Kali in eine Glasröhre ein, die mit ebenfalls eingeschmolzenen Zuleitungsdrähten aus Platin versehen war und erhitzte während des Durchganges des Stromes das Kali mit Hilfe einer Lampe zum Schmelzen. Er erhielt hierbei wieder die von ihm richtig als Basis des Kali erkannten Kügelchen, konnte jedoch den Versuch nicht lange fortsetzen, da das Glas der Röhre angegriffen wurde und das Hindurchdringen des Elektrolyten dem Experimente ein vorzeitiges Ende bereitete.

An die Elektrolyse des Kalis schloss sich die des Natrons an, wobei zum ersten Male das Natrium isoliert wurde, dessen Eigenschaften Davy beschreibt. Die Wichtigkeit und der Wert dieser Entdeckung werden durch die Theorie, die Davy des Weiteren an sie knüpft, in keiner Weise beeinträchtigt.

Bei seinen Versuchen arbeitete Davy zuerst mit Volta'schen Säulen und später mit Volta'schen Trogapparaten. Eine Stromquelle der letzteren Art von riesigen Dimensionen, welche im Jahre 1810 der Royal

[13]) Dumas, Die Philosophie der Chemie, Deutsch von Rammelsberg. 1839, S. 333.

[14]) Sue, Histoire du Galvanisme, Paris, 1802, I, 330.

[15]) Philos. Transactions, 1808, S. 1.

Institution in London von Freunden und Gönnern zum Geschenk gemacht und im gleichen Jahre von Davy zum ersten Mal in Thätigkeit gesetzt wurde, sollte die Veranlassung zu einer für die Weiterentwicklung der Elektrochemie höchst bedeutsamen Entdeckung werden. Mit dieser Batterie von 2000 Plattenpaaren[16]) entdeckte Davy das wichtigste Agens für alle elektrochemischen Prozesse mit feurigflüssigen Elektrolyten und die auf dieselben sich gründende bedeutende Industrie, den elektrischen Lichtbogen. Nachdem er bereits vorher in Wiederholung der Versuche von Simon, Pfaff und van Marum Eisendrähte zum Schmelzen gebracht hatte, machte er im Jahre 1812 unter Verwendung seiner grossen Batterie die bedeutsame Entdeckung des elektrischen Bogenlichts, die er folgendermassen beschreibt[17]): »Bringt man kleine mit der Kette verbundene Holzkohlenstückchen auf $^1/_{30}$ oder $^1/_{40}$ Zoll einander nahe, so entsteht ein glänzender Funke, und die Kohlenstückchen erhitzen sich bis über die Hälfte zur Weissglut. Wenn man hierauf die Kohlenspitzen von einander entfernt, so entsteht durch die erhitzte Luft zwischen denselben eine konstante Entladung bis auf eine Entfernung von wenigstens vier Zoll in Form eines blendend hellen nach oben gebogenen breiten Lichtbogens von konischer Form. Jedwede in den Bogen gebrachte Substanz wird sofort glühend; Platina schmilzt darin so schnell wie Wachs in einer gewöhnlichen Kerzenflamme; Quarz, Saphir, Magnesia und Kalk werden flüssig; Diamantsplitter und Stückchen von Holzkohle und Graphit verschwanden schnellstens und schienen sich zu verfluchtigen.«

Die Versuche Davy's über den Lichtbogen erregten nicht sogleich das Aufsehen, das sie verdienten, ja, man stand ihnen infolge der damals geltenden Wärmetheorie sogar noch lange Zeit hindurch ziemlich verständnislos gegenüber. Noch im Jahre 1824 äussert sich Biot[18]) dahin, dass es sehr schwer sei, sich von der Entstehungsart der Lichtbogen irgend eine Vorstellung zu machen.

Auch Davy setzte seine Versuche über den Lichtbogen nur in rein physikalischem Sinne weiter fort und machte hierbei unter anderem die Entdeckung, dass derselbe durch die Pole eines starken Magneten angezogen und abgestossen wird, sowie, dass man ihn in rotierende Bewegung zu versetzen vermag.

Die Erfolge Davy's waren nur durch Vervollkommnungen der Volta'schen Säule möglich geworden. Es dürfte deshalb angebracht sein, in einem kurzen Rückblick auf die Entwicklung der Primärelemente zunächst bis Davy zurückzukommen. Bildet doch die Elementenkunde einen wichtigen Zweig der Elektrochemie, dessen Verfolgung von seinen ersten Anfängen an das weitgehendste Interesse darbietet.

Bereits vor der Konstruktion der Volta-schen Säule ist in der Litteratur eine Vorrichtung beschrieben, die wir als ein galvanisches Element ansprechen dürfen und die wohl als der erste derartige Apparat betrachtet werden kann. In einer im Jahre 1793 in London erschienenen Abhandlung Richard Fowler's ist ein Brief Robison's, datiert vom 28. Mai 1792, enthalten, in welchem es heisst:[19])

»Ich verschaffte mir mehrere Stücke Zink von der Grösse eines Shillings und legte sie mit ebensoviel Shillingen abwechselnd aufeinander in Form einer kleinen Geldrolle. Eine solche Vorrichtung, finde ich, vermehrt in einigen Fällen den Reiz beträchtlich, und ich erwarte von einem ähnlichen Verfahren noch eine grössere Verstärkung derselben. Bringt man die eine Seite von einem Röllchen an die Zunge, so dass diese alle einzelnen Stücke davon berührt, so ist der Reiz sehr stark und unangenehm.«

Die Erfindung der Volta'schen Säule erfolgte am Ende des Jahres 1799, die erste Mitteilung über dieselbe am 20. März 1800, in einem Briefe, den Volta unter diesem Datum an den Präsidenten der »Royal Society«, Sir Joseph Banks, schrieb.[20])

Einer der ersten, der durch Banks Kenntnis von diesem Briefe Volta's erhielt, war Anthony Carlyle, der bereits am 30. April 1800 gemeinschaftlich mit Nicholson aus 17 Plattenpaaren eine Säule aufbaute, mit der er bei einem der ersten der damit angestellten Versuche zu der wichtigen Entdeckung der Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom gelangte. (S. a. S. 50.) Die Ursache dieser Entdeckung war ein Zufall, herbeigeführt durch das Bestreben, zwischen dem Zuleitungsdraht und der oberen Zinkplatte durch Aufbringen eines Tropfens Wassers einen innigeren Kontakt herzustellen.

[16]) Gilbert's Ann. XXXVII, 1811, S. 51.
[17]) Elements of chemical philosophy. 1812, S. 152.
[18]) Lehrbuch der Experimentalphysik. Leipzig, 1824, II, S. 320.
[19]) Gehler's Physikalisches Wörterbuch, 2. Aufl., IV, S. 568.
Gilbert's Annalen, X, S. 481.
Rosenberger, Geschichte der Physik, III, S. 113.
[20]) Gilbert's Annalen, VI, 1800, S. 340.

Am 26. Juni 1800 wurde der Brief Volta's von Banks in der Royal Society verlesen[21]), und dadurch gelangte die Kenntnis von der Säule in weitere Kreise, und es begann alsbald ein fleissiges Experimentieren mittels derselben. Ausser der aus zahlreichen Beschreibungen bekannten Säule war in dem erwähnten Brief auch noch die Volta'sche »Tassenkrone«, der bekannte Becherapparat, beschrieben, die aus einer Reihe von Glasern bestand, die mit warmem Wasser oder einer Salzlösung gefüllt waren, wobei in jedes Glas eine Zinkplatte und eine Silberplatte tauchten, die in einfacher Weise durch Drahtbügel hintereinander geschaltet waren.

Die Entdeckung Volta's erregte bald gewaltiges Aufsehen und trug ihm hohe Ehren ein. Auf Veranlassung Napoleons wurde in Paris eine grosse Säule aufgestellt, mit der, einem damals vielfach verbreiteten, allerdings nie offiziell bestätigten Gerüchte zufolge, sogar ein Attentat auf Napoleon selbst geplant gewesen sein soll, indem ein Assistent des Instituts beabsichtigte, ihn, während er den Experimenten zusah, durch den elektrischen Strom zu töten.

Ein Fehler haftete jedoch der Voltaschen Säule an, der darin bestand, dass sie schon nach verhältnismassig kurzer Thätigkeit ihre Wirksamkeit einbüsste. Den Grund hiervon fanden Gautherot und Ritter in der galvanischen Polarisation (1802—1803). Ritter wies nach, dass die Gase, mit welchen sich die Metallplatten beluden, die leitende Verbindung zwischen Metall und Flüssigkeit aufhoben und in dem Strom in entgegengesetztem Sinne gegeneinander thätig wurden.[22])

Ums Jahr 1806 tauchten zuerst die sogenannten trockenen Säulen auf, deren erste von Georg Bernhard Behrens (1806) konstruiert wurde, dem 1810 Jean André Deluc mit einer anderen Art derartiger Säulen folgte. Am bekanntesten wurde die Säule des Veroneser Physikers Guiseppe Zamboni, die er im Jahre 1812 konstruierte und in einer Abhandlung: »Della Pila elletrica a secco« beschrieb.[23]) Diese Säule, welche in ihrer ursprünglichen Form aus Silberpapier bestand, das auf der Rückseite mit Braunstein bestrichen war und das, in runde Scheiben zerschnitten, in der bekannten Weise aufeinander gelegt wurde, wurde später noch mannigfach verbessert, so insbesondere von Bohnenberger (1815).

Wollaston gebührt das Verdienst, der Volta'schen Säule oder vielmehr dem Becherapparat die heute übliche Trog- oder Zellenform gegeben zu haben. Es ist interessant, durch Berzelius[24]) zu erfahren, dass Wollaston schon vor Konstruktion des Trogapparates eine eigenartige Anordnung verwendete, die wir ebenfalls als galvanisches Element ansprechen können. Bedauerlicherweise hat Berzelius bei seiner geringen Vorliebe für genaue historische Daten ganz anzugeben vergessen, wann Wollaston diese Vorrichtung konstruierte. Auch aus dem Wortlaut der Angaben ist dies leider nicht zu entnehmen, da nicht gesagt ist, ob sie Berzelius auf einer seiner Reisen oder sonst wo kennen lernte. In Wollastons Publikationen aber konnten wir keinerlei Beschreibung dieser Vorrichtung finden. Berzelius[25]) schreibt: »Wollaston hat durch einen höchst sinnreichen Versuch diese Ausladungen auf eine ganz unerwartete Weise dargethan. Glücklicherweise war ich selbst bei diesem Versuch zugegen, der einen jeden, welcher ihn zum ersten Male sieht, notwendig in Erstaunen setzen muss. Das Werkzeug selbst, dessen er sich dazu bediente, war ein kupferner Nähring, wie ihn die Schneider zu brauchen pflegen, welcher so zusammengedrückt war, dass er eine sehr ins Lange gezogene Ellipse bildete. In diesem Ring war eine Zinkscheibe durch Siegellack so befestigt, dass sie mit demselben ausser aller leitenden Gemeinschaft stand, und beide Metalle waren mittels eines vom Ringe hervorstehenden kleinen metallenen Griffs durch ein kurzes schmales und bis zur höchst möglichen Dünne ausgestrecktes Platinstreifchen miteinander verbunden. Wenn man nun diesen kleinen Apparat bis zu $^3/_4$ seiner Höhe in verdünnte Salzsäure eintauchte und die Berührungselektrizität des Zinks und Kupfers durch diese stark leitende Flüssigkeit schnell entladen wurde, so erfolgte an den Berührungspunkten der Metalle die Vereinigung der entgegengesetzten Elektrizitäten, durch welche die Berührungselektrizität entsteht, mit einer solchen Heftigkeit, dass das kleine Platinstreifchen, welches den Berührungspunkt der Metalle bildete, wie ein Feuerfunken glühte, sodass man Schwamm daran anzünden konnte.«

[21]) Hoppe, Geschichte der Elektrizität, S. 133.
[22]) Voigt's Magazin 1803, VI, 105.
[23]) Gilbert's Annalen, LX, 170, 1819.

[24]) Lehrbuch der Chemie, zweite Aufl., übersetzt von K. A. Blöde und K. Palmstedt. 1823, I, S. 88.
[25]) loc. cit.

DER ELEKTRISCHE OFEN.
SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*,
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

Geschichtliches.

Die Anwendungen der Elektrizität auf die Chemie bei Prozessen auf trockenem Wege, sowie auf die Metallurgie haben erst durch Schaffung einer ganzen Reihe von Apparaten, die als elektrische Oefen bezeichnet werden, wirkliche industrielle Bedeutung gewinnen können.

So kommt es denn, dass z. B. die in der Elektrometallurgie während der letzten fünfzehn Jahre erzielten Fortschritte fast stets aufs Innigste mit irgend welchen zunächst an den Oefen angebrachten Verbesserungen verknüpft sind.

Der Despretz'sche Ofen.

Im Jahre 1849 kam Despretz auf den Gedanken, die Temperatur des elektrischen Lichtbogens auszunützen, der zum ersten Male von Humphry Davy dargestellt, aber bis dahin nur für Beleuchtungszwecke verwandt worden war.

In einer der Akademie der Wissenschaften am 17. Dezember 1849 gemachten Mitteilung beschreibt Despretz nämlich das Verhalten einer Kohlenretorte, in deren Inneren ein elektrischer Bogen übergeht; der negative Pol des Bogens bestand aus einem Kohlenstabe, und die Retorte bildete selbst den positiven Pol. Dieser Apparat ist auch die erste Form eines Ofens mit Tiegelelektrode.

Johnson'scher Ofen.

Vier Jahre später, am 22. Mai 1853, beschreibt F. H. Johnson[1]) einen neuen für das Schmelzen von Erzen bestimmten Ofen.

Die Erze wurden mit Kohle vermischt und fielen durch einen Lichtbogen, der zwischen horizontalen Elektroden überging.

Johnson hat zu gleicher Zeit sich einen Ofen patentieren lassen, der mit einem viel später, im Jahre 1887, von Cowles erfundenen Apparat[2]) grosse Aehnlichkeit hat; dieser letztere ist in Fig. 21 dargestellt.

Bei diesem Ofen sind die beiden Elektroden einander gegenüber in einem gewissen Winkel angeordnet. Die obere Elektrode ist hohl; sie wird mit dem zu

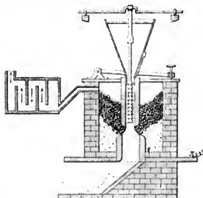


Fig. 21. Ofen Johnson (1853), Ofen Cowles (1887).

reduzierenden Erz ausgefüllt, das vermittelst einer Schraube allmählich nach unten gedrückt wird.

Pichon'scher Ofen.

Nach Andreoli[3]) ist der erste Johnson-sche Ofen nur eine Wiedergabe des Pichon-schen Ofens, der gleichfalls im Jahre 1853

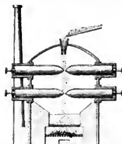


Fig. 22. Ofen Johnson (1853), Ofen Pichon (1853).

angegeben und in Fig. 22 dargestellt ist. Keine von diesen Apparatformen ist im Uebrigen praktisch angewandt worden.

[1]) Engl. Pat. No. 700. 1859.
[2]) Engl. Pat. No. 4004. 1887.
[3]) Industries. 1893.

Siemens'scher Ofen.

Im Jahre 1879 denkt Siemens an das elektrische Schmelzen von Metallen und erfindet drei Laboratoriumsöfen, die grosses historisches Interesse haben.

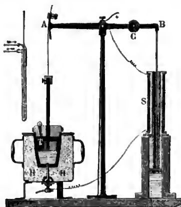


Fig. 23. Ofen Siemens, 1. Type (1879).

Die erste Form[4]) (Fig. 23) stellt die praktische Verwirklichung des Despretz'schen Gedankens dar; es ist dies das erste Beispiel einer ökonomischen Anwendung der Wärme des Bogens.

Ein Tiegel T aus Graphit war in Holzkohlenpulver oder in irgend eine andere für Warme schlechtleitende Masse eingebettet. Derselbe stand mit dem positiven Pol[5]) durch einen Stab aus Eisen, Platin oder Retortenkohle in Verbindung, der mit scharfer Reibung in einer im Boden des Tiegels und zwar in dessen Mitte angebrachten Oeffnung festsass.

Der Deckel des Tiegels war durchbohrt, und durch ihn ging die negative Elektrode hindurch, die aus einem Kohlenstabe bestand und am Ende H eines Wagebalkens aufgehängt war.

Das andere Ende B des Balkens steht mit einem Hohlzylinder aus weichem Eisen in Verbindung, der sich in senkrechter Richtung frei im Inneren einer Spule S bewegen liess.

Die magnetische Kraft, mit der der Zylinder von unten nach oben angezogen wird, wenn die Spule von einem Strom durchflossen ist, wird durch das Gegengewicht G kompensiert, das auf dem Wagebalken in einem in der Nähe von C liegenden Punkte aufgesetzt ist; die Lage desselben variiert mit der Stärke des Bogens.

Wenn man nun den Draht der Spule in Nebenschlussschaltung am Ofen selbst anbringt, so ist es klar, dass, wenn der Widerstand des Bogens wächst — wenn z. B. die Elektroden zu weit von einander entfernt sind — die Intensität des den Spulendraht durchfliessenden Stromes grösser wird, und aus diesem Grunde nimmt auch die Anziehung

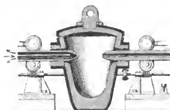


Fig. 24. Ofen Siemens, 2. Type (1880).

der Spulenwindungen auf den Hohlzylinder zu; der Zylinder wird von unten nach oben angezogen, der Wagebalken klappt um, und der Bogen wird infolgedessen auf geeigneten Elektrodenabstand reduziert; dieser Abstand wird ja, wie schon erwähnt, durch die Stellung des Gegengewichtes C bestimmt.



Fig. 25. Ofen Siemens, 3. Type (1880).

Die zweite Siemens'sche Ofenform[6]) (Fig. 24) bestand aus einem Kohlentiegel, unabhängig von den Elektroden; im Inneren ging ein Lichtbogen über und waren die zu

[4]) Engl. Pat. No. 2110. 1879.
[5]) Elektroch. Zeitschr. 1880.
[6]) Engl. Pat. No. 4208. 1880.

behandelnden Substanzen angebracht, die Elektrizitätsleiter oder-nichtleiter sein konnten.

Ein Kohlendeckel verhinderte den Bogen am Eindringen in die Reaktionskammer.

Die Elektroden waren horizontal und bestanden sämtlich aus massiver Kohle; oder aber der positive Pol bestand aus einem Kohlestab und der andere aus einem hohlen, durch Wasserzirkulation abgekühlten Metallstück.

Die dritte Form (Fig. 25) war wie die erste eingerichtet und wurde ebenso wie diese dort verwandt, wo elektrisch gut leitende Substanzen zu verarbeiten waren.

Der Strom wurde vermittelst einer Platinschraube nach dem Boden des Tiegels und von dort nach der leitenden Substanz geleitet, die insofern mit zum positiven Pol gehörte.

Ein Bogen entstand zwischen der Masse und dem aus einem hohlen Metallstück von Trichterform gebildeten negativen Pol, der mit einem Wasserstrom abgekühlt wurde.

Louis Clerc'scher Ofen.

Louis Clerc erfindet im Jahre 1880 eine eigenartige »Sonnenlampe«, genannt elektrische Lampe, die einen wirklichen Ofen darstellt.



Fig. 26. Ofen Louis Clerc (1880).

Dieser Apparat (Fig. 26) bestand aus einem Block aus Magnesia oder Calciumkarbonat, der mit einer Höhlung versehen ward, innerhalb deren ein Bogen überging.

Die Elektroden bestanden aus zwei Kohlestäben von 20 Millimeter Durchmesser. — Mit diesem Louis Clerc'schen Ofen konnte man Kieselerde und Kalk schmelzen und verdampfen[7]).

Dieser Versuch wurde zwar in der Industrie nicht angewandt, trotzdem muss man ihn als erstes Beispiel davon betrachten, dass Substanzen, die man bis dahin als unschmelzbar angesehen hatte, im elektrischen Ofen geschmolzen wurden.

Borchers'scher Ofen.

Auch im Jahre 1880 richtet Borchers den ersten einer langen Reihe von Oefen ein; charakteristisch war für ihn der Umstand, dass die in ihm entwickelte Wärmemenge nicht von einem elektrischen Lichtbogen, sondern vom Durchgang eines Stromes durch eine feste Masse herruhrt (Fig. 27).



Fig. 27. Ofen Borchers, 1. Type (1880).

Mit diesem festen Ofen gelang es Borchers, gewisse Oxyde, die man für unreduzierbar hielt, zu reduzieren, wie z. B. Kalk, und er erhielt Calciumcarbid.

Cowles'scher Ofen.

Im Jahre 1885 machen die Gebrüder Cowles die erste wichtige Anwendung eines Prozesses auf trockenem Wege die Elektrometallurgie mit der industriellen Darstellung von Cupro- und Ferro-Aluminium (Fig. 46, 47, 48).

Héroult'scher Ofen.

Kurz darauf kommt Héroult, der im Jahre 1886 dasselbe Problem löst.

Die ergiebigste Periode für die neue Industrie erstreckt sich von 1887 bis 1892; nacheinander entstehen: die Elektrometallurgie des Aluminiums, nach der Schmelzmethode,

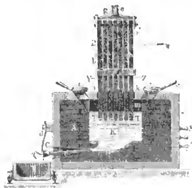


Fig. 28. Kathodenofen Héroult (1887).

deren Schöpfer Hall, Héroult, Minet sind (1887—1888), und Heroult erfand zur selben Zeit ganz neu den Kathodenofen für

[7]) Louis Clerc wiederholte seine Verdampfungsversuche häufig vor den Besuchern der elektrol. Ausstellung in Paris (1881).

ununterbrochen Betrieb[8]), der heute allgemeine Anwendung findet und der in Fig. 28 dargestellt ist; die Elektrometallurgie des Natriums, geschaffen durch Grabau (1886), Minet (1890), Borchers (1892), die das erste Beispiel der Herstellung eines Metalles liefert, das leichter ist, als sein Elektrolyt; die Elektrometallurgie des Magnesiums durch Grätzel, dessen erste Patente von 1883 bis 1884 datieren; hier hat das dargestellte Metall die Dichte seines Elektrolyten.

Minet'scher Ofen.

Von den Oefen, die beim Schaffen dieser Industrien erfunden wurden oder ihre weitere Entwickelung gefördert haben, wollen wir den Minet'schen Ofen (Fig. 29) erwähnen, der bereits im März 1887 zur elektrolytischen Darstellung des Aluminiums benutzt wurde.

Dieser Apparat[9]) besteht aus einer gusseisernen Wanne W von parallelepipedischer Form, die aussen mit Mauerwerk bekleidet

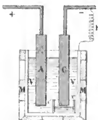


Fig. 29. Ofen Minet, 1. Type (1887).

ist, wodurch sie bei den Anwendungen, bei denen eine äussere Wärmequelle benutzt wird, gegen die sie umgebenden überhitzten Gase geschützt werden.

Damit die Wärme nicht durch das Bad angegriffen wird, das hierdurch schnell mit Eisensalzen versetzt würde, die durch den Strom leichter zersetzbar sind als Aluminiumfluorid, schaltet man sie in Nebenschluss an die Kathode, vermittelst eines Widerstandes R, der so berechnet ist, dass nur $^{5}/_{100}$ des Gesamtstromes durch die Wanne geht; durch diesen Kunstgriff schützt man die inneren Wände der Wanne vor jedem Angriff seitens der unendlich dünnen Aluminiumschicht, die sich auf ihnen absetzt und fortwährend erneuert wird; das Bad wird nicht durch fremde Salze verunreinigt.

Fig. 30 stellt eine Abart der ersten Form dar; dieselbe ist ebenfalls für die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse des Fluorids konstruiert worden, jedoch viel später, im Jahre 1894. Das Aluminium

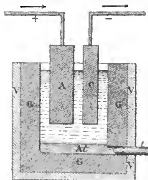
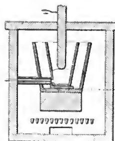


Fig. 30. Ofen Minet, 2. Type (1896).

fliesst von der Kathode C ab und sammelt sich am Boden der Kohlenkathode G an, die in einer Metallwand festsitzt (aus Eisen, Kupfer oder selbst Aluminium); in bestimmten Zwischenräumen wird das Metall aus einer Ausflussöffnung entleert.

Die dritte, im Jahre 1887 erfundene Form des Minet'schen Ofens ist ein Kathodenofen; derselbe ist zunächst für die Behandlung von schwerschmelzlichen Oxyden oder Erzen nach elektrothermischen Verfahren bestimmt.

Er besteht (Fig. 31) aus einem Kohletiegel, in den die zu behandelnde Masse[10])


Fig. 31. Ofen Minet, 3. Type (1887).

eingeführt wird und an dessen Boden eine Ausflussöffnung angebracht ist, durch die die Reaktionsprodukte entweichen.

Dieser Tiegel ist im Inneren eines

[8]) Franz. Patent. Dez. 1887.
[9]) Engl. Pat. No. 10057. 17. Febr. 1888.
[10]) Franz. Patent. 10. Sept. 1887.

anderen Tiegels aus schwerschmelzbarem Thon angebracht; letzterer kann auch aussen mit schwerschmelzlicher Substanz umkleidet sein; er dient als Anode oder Kathode, je nach Belieben; die andere Elektrode besteht aus einem senkrecht im Mittelpunkt des Tiegels angebrachten Kohleblock.

Der Apparat wird zunächst vermittelst Brennmaterial, das auf einem Rost verbrannt wird, erhitzt, oder auch mit Gasen, die aus einem Gasentwickler kommen, oder schliesslich in gewissen Fällen mit Hochofengasen; das Erhitzen wird durch den elektrischen Strom vervollständigt.

Bei der Beschreibung dieses Ofens habe ich auch die Benutzung von hohlen Elektroden aus Kohle angegeben, die es ermöglichen, mitten in den Ofen reduzierende oder für die Reaktion geeignete Gase einzuführen oder auch die Substanzen selbst in Pulverform oder in Form von Stiften einzubringen.

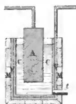


Fig. 32. Ofen Minet, 4. Type (1890).

Die vierte, im Jahre 1890 eingerichtete Form ist eine Variante des dritten Ofens; aber während dieser besonders für elektrothermische Methoden bestimmt war, wurde der vierte vielmehr auf elektrolytische Ver-

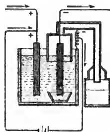


Fig. 33. Ofen Minet, 5. Type (1890).

fahren und besonders auf die Elektrometallurgie des Aluminiums, angewandt.

Die Wärmequelle (Fig. 32) fehlt ganz, und der Apparat sieht dem Héroult'schen Kathodenofen ähnlich.

Die fünfte Form[11]) (Fig. 33) wurde im Jahre 1890 erfunden und erinnert in allen Teilen an den im Jahre 1886 geschaffenen Grabau'schen Ofen. Die beiden Oefen waren übrigens für dieselbe Verwendung, nämlich die Elektrometallurgie des Natriums, bestimmt.

Wir schaffen im Laufe des Jahres 1891 eine sechste Ofenform, die wir im Laboratorium von Herrn Le Verrier im Konservatorium des Art et Métiers an einigen Schmelzversuchen von Metallen, besonders Stahl, ausprobieren.

Es ist dies ein auf zwei mit Charnieren versehenen Haltern stehender Ofen mit zwei Elektroden, der in alle möglichen Lagen eingestellt werden kann.

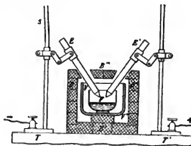


Fig. 34. Ofen Minet, 6. Type (1891).

Der Mitteltiegel *F* (Fig. 34), der aus Kohle, Magnesia oder irgend einer anderen schwerschmelzbaren Masse sein kann, nimmt die zu behandelnden Substanzen auf; er ist in einem Tiegel *W'* aus schwer schmelzbarer Substanz angebracht; das Ganze steht in einem gemauerten Kasten *B B' B''*.

Man schuttet zwischen die Tiegel *F* und *W'*, den Tiegel *W'* und den Kasten *B B' B''* schwerschmelzliche Pulver, z. B. Magnesia, um jeden Wärmeverlust zu vermeiden, der von dem elektrischen Bogen an den Enden der Kohlen *E E'* verursacht werden könnte.

Alles war bei diesem Ofen darauf abgesehen, in einem auf ein Minimum beschränkten Raume eine grosse Energiemenge aufzusammeln und so eine der charakteristischen Eigenschaften der Elektrizität auszunützen.

Schon in einer im Mai 1890 gemachten Mitteilung an die Internationale Elektriker-

[11]) Franz. Pat.

vereinigung hatten wir das Interesse betont, das die Konstruktion von Apparaten nach diesem Prinzip bieten würde.

Acheson'scher Ofen.

Acheson stellt im Jahre 1890 das Carborundum (Kohlensilicium) in einem Ofen mit festem Widerstande dar, der an die erste Form der Borchers'schen erinnert, jedoch etwas abgeändert ist.

Gérard-Street'scher Ofen.

Street und Gérard glückt es im Jahre 1892, Kohle in einem Ofen besonderer Form (Fig. 35), bei dem das Prinzip der Energie-

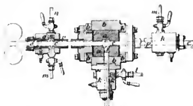


Fig. 35. Ofen Gérard-Street (1892).

aufspeicherung in begrenztem Raume in aller Strenge angewandt wird, in Graphit umzuwandeln; die Umwandlung erfolgt nämlich mitten im elektrischen Bogen.

Moissan'scher Ofen.

Durch Anwendung eines Ofens, bei dem die Reaktion gleichfalls in einem sehr begrenzten Raume erfolgt und wo die Abkühlung auf ein Minimum reduziert wird, stellt Moissan im Jahre 1892 Calciumcarbid dar und legt den ersten Grund zu einer neuen Industrie, der Willson in Amerika und Bullier in Frankreich grosse Ausdehnung verschaffen sollten.

Fig. 36 stellt den ersten von Moissan erfundenen Ofen dar.

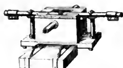


Fig. 36. Ofen Moissan (1892).

Moissan vervollkommnet schnell seine Methode und nimmt eine Reihe ausserordentlich interessanter Untersuchungen über die Chemie der hohen Temperaturen vor, die man ganz allgemein Chemie der anhydrischen flüssigen Körper nennen könnte und deren erstes Beispiel man in den Arbeiten Wöhler's finden kann.

Von 1892 bis auf die Gegenwart nimmt die Elektrometallurgie grosse Ausdehnung an; die Methoden werden vervollkommnet, neue Probleme gelöst oder der Lösung nahe geführt; zu Millionen Pferdekräften ist die jetzt im Dienste der neuen Industrie stehende Triebkraft zu rechnen, die man von den Naturkräften bezieht.

Erwähnen wir unter den Gelehrten und Ingenieuren, die zu den während des letzten Jahrzehnts erzielten Fortschritten am meisten beigetragen haben: in Deutschland Siemens und Halske, Borchers, Hans Goldschmidt u. s. w.; in Frankreich Héroult, Moissan, Bullier, Gin und Leleux, Street und Gérard, Beeker, Harmet; in Italien Stassano; in Schweden Kjellin; in den Vereinigten Staaten Cowles, Hall, Willson, Conley.

Klassifizierung.

Das Interesse einer Klassifizierung hängt besonders von der Basis ab, auf die man sich stellt; hier wird unsere Wahl auf zwei Faktoren gelenkt: die Funktion des Stromes und die Natur der Produkte, von denen jeder einer Einteilung als Grundlage dienen kann.

Wir wählen den ersten Faktor für die Einteilung der Oefen; hingegen ist die Natur der Produkte ganz zur Einteilung der damit verbundenen Industrien geschaffen.

Die in der Elektrochemie und Elektrometallurgie für Prozesse auf trockenem Wege angewandten Verfahren hängen von der Funktion des Stromes ab und lassen sich in zwei Hauptgruppen scheiden.

In der ersten Gruppe sind alle Methoden vereinigt, bei denen die Elektrizität eine einzige, vorherrschende Funktion erfüllt, nämlich die als Wärmeagens, und denen man den Namen elektrothermische Methoden giebt.

In die zweite Gruppe reiht man die Verfahren ein, bei denen die Elektrizität zwei Funktionen erfüllt: eine Hauptfunktion, die als Zersetzungsagens, ohne die die Reaktion nicht von Statten gehen würde, wenn auch noch so hohe Temperaturen erreicht würden, und eine Wärmefunktion, deren Bedeutung je nach den gewählten Vorrichtungen variiert; es sind dies die elektrolytischen Methoden.

Jedes von diesen Systemen zerfällt wieder in drei Untergruppen, die sich von

einander durch das Medium differenziieren, das vom Strom durchflossen wird; dasselbe kann nämlich entweder fest, flüssig oder gasförmig sein.

Diese Gruppen werden wieder in verschiedene Abteilungen geschieden, je nachdem der Angriffspunkt des Stromes in Berührung oder nicht in Berührung mit den behandelten Substanzen steht oder mit diesen zusammenfällt.

Schliesslich muss man auch noch zwei andere Faktoren berücksichtigen, nämlich die Temperatur und die Natur des Stromes (Gleichstrom und Wechselstrom).

Elektrothermische Methoden.

Diese Methoden bilden drei Hauptgruppen: **Erste Gruppe: Der Strom durchfliesst einen festen Widerstand.** — Dieser Widerstand ist so beschaffen, dass er, ohne zu schmelzen, die für die Reaktion erforderliche Temperatur aushalten kann.

Betriebsformel. Wenn man den Widerstand als homogen annimmt, und wenn der Strom Gleichstrom ist, so kann man das Ohm'sche Gesetz anwenden:

(1) $E = RI,$

und die pro Sekunde entwickelte Wärmemenge Q wird durch den Ausdruck gegeben:

(2) $Q = KEI$, oder $Q = KRI^2$.

R, der Widerstand, ist in Ohm ausgedrückt; E, die Potentialdifferenz am Eintritt in und Austritt aus R ist in Volt ausgedrückt; I, die Stromstärke, in Ampères; $K = 0{,}239$ kleine Kalorien.

Bei Wechselstrom bleiben die Formeln dieselben; die Faktoren E und I müssen dann als wirksame elektromotorische Kraft und Stromstärke angesehen werden.

In der Praxis ist es leichter, die erste von den Formeln (2) als die zweite anzuwenden; man kann E am Ein- und Austritt des elektrischen Ofens leicht messen, während es nicht immer möglich ist, R zu bestimmen.

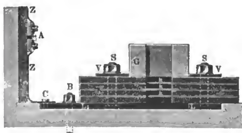
1. Abteilung. Der Widerstand steht mit den behandelten Substanzen nicht in Berührung. Als Beispiel eines zu dieser Klasse gehörigen Apparates kann man den Charpyschen Ofen[12]) angeben, der zum Ausglühen von Metallen verwandt wird.

Charpy'scher Ofen.

Charpy hat seinen Apparat auf dem in Paris im August 1896 abgehaltenen elektrochemischen Kongress selbst vorgezeigt. Derselbe besteht aus einem schwerschmelzbaren 60 cm langen Rohre, ebenso wie solche in der Chemie benutzt werden. Auf die Aussenfläche sind zwei Platindrähte von 0,5 mm Durchmesser aufgewickelt, deren Windungen 2 mm von einander abstehen und die parallel mit einer elektrischen Energiequelle verbunden werden können.

In diesem Ofen kann die Temperatur zwischen 200° und 1300° variieren.

2. Abteilung. Der Widerstand steht mit der zu behandelnden Substanz in Berührung. Eine der ersten Formen dieser Art wurde im Jahre 1880 von Borchers konstruiert (siehe Fig. 27).



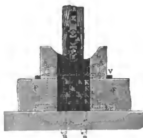


Fig. 37 und 38. Ofen Borchers, 2. Type (1880—1892).

Borchers'scher Ofen.

Zwischen den Kohlestäben *K*, die 44 mm Durchmesser haben, ist ein anderer Stab *k* aus derselben Substanz angebracht, der nur 4 mm Durchmesser und 40 mm Länge besitzt.

Man füllt die Höhlung um den kleinen Stab *k* herum mit der zu behandelnden Masse an.

Dieser Ofen kann zur Reduktion von

[12]) Traité théor. et prat. d'Electro-métallurgie. Béranger, éditeur — Paris 1901.

alkalischen Erden dienen, die man bis dahin als unreduzierbar angesehen hatte. Bei seinen ersten Versuchen glückte es Borchers bei der Behandlung eines Gemenges von Kalk und Kohle, Calciumcarbid darzustellen. Er verwandte einen Strom von 12 Volt und 120 Amp. (2 PS).

Später wurde dieselbe Vorrichtung in grösserem Massstabe eingerichtet; die Fig. 37 und 38 stellen im Längs- und Querschnitt eines für einen Strom von 24 Volt, 610 Amp. (24 PS) bestimmten Ofens vor.

Die dicken Kohlenstäbe sind durch Kohlenplatten *KK* ersetzt, und zwischen diesen sind drei kleine Kohlenstifte *kkk* von 4 mm Durchmesser und 80 mm Länge angebracht.

Die 3., 4., 5. und 6. Form des Borchers-schen Ofens, die alle nach demselben Prinzip wie die erste eingerichtet sind, waren für allgemeinere Verwendung bestimmt, nämlich für Reduktion sämtlicher Metalloxyde durch Kohle, wie solche nach Verfasser bei genügend hoher Temperatur immer möglich ist.

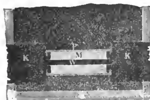


Fig. 39. Ofen Borchers, 3. Type (1880—1892).

Die dritte Form ist zur Reduktion von Aluminium benutzt worden. Zwischen zwei dicken Kohlenstäben *K* (Fig. 39) von 25 bis 30 mm Durchmesser bringt man einen dünnen Stift *W* von 3 mm Durchmesser und 45 mm Länge an.

Dieser Stift ist in der Axe einer kleinen Papierhülse *P* von etwa 40 mm Länge angebracht, die mit einem innigen Gemisch *M* von Aluminiumhydroxyd und Kohle angefüllt ist.

Nachdem man die Hülse mit grobem Kohlenpulver gut bedeckt hat, stellt man einen Strom von 35 bis 40 Amp. her, den man nach Verlauf von 3 bis 4 Minuten wieder unterbricht.

Nach erfolgter Abkühlung findet man den Kohlenstift *W* umgeben von einer aus mit Carbid versetztem Aluminium bestehenden Masse.

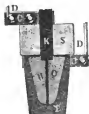


Fig. 40. Ofen Borchers, 4. Type (1880—1892).

Die dritte Form des Borchers'sche Ofens (Fig. 40) gehört zu den einfachsten[13]).

Der Tiegel aus Graphit *T* enthält das zu erhitzende Gemenge *O* von Metalloxyd und Kohle und stellt die eine Elektrode dar;

[13]) Borchers, Proben. Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, p. 133.

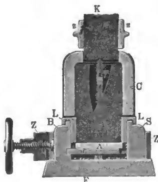


Fig. 41 und 42. Ofen Borchers, 5. Type (1880—1892).

die andere besteht aus einem dicken Kohlenstift *K*; zwischen beiden ist der dünne Kohlenstift *W* eingeschaltet; der Tiegel ist mit einem feuerfesten Ziegel bedeckt.

Die beiden folgenden Figuren stellen zwei industrielle Apparatformen dar.

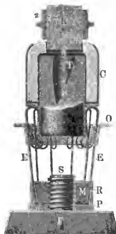


Fig. 43. Ofen Borchers, 6. Type (1880—1892).

Bei der ersten (Fig. 41 und 42) wird eine Metallplatte *F* angebracht, die mit einer auf ihr befestigten oder mit ihr aus einem Stück gegossenen Backe *B* sowie mit einer beweglichen Backe *S* versehen ist, welche letztere vermittelst des Eiseuringes *Z*, mit Hülfe einer Schraube oder einer Feder an *B* herangeführt werden kann.

In den beiden Backen ist eine Rinne hergestellt, die zur Aufnahme der kleinen Eisenplatte *G* bestimmt ist; diese Anordnung hat den Zweck, zunächst den Tiegel *T* zu tragen und ferner die Backe *S* zu führen, wenn man diese nach *B* heranzieht.

Die anderen Teile des Apparates, der feuerfeste Mantel *C*, die Kohlenstäbe *K* und *K*, sowie der Untersatz *Z*, entsprechen genau denen des vorher beschriebenen Apparates.

Fig. 42 stellt einen anderen Tiegeluntersatz dar, der es ermöglicht, Gefasse von verschiedenem Durchmesser darauf zu befestigen.

Acheson'sche Oefen.

Acheson ist es im Jahre 1890 geglückt, Kohlensilicium (Carborundum) nach dem in Abteilung 2 Angegebenen herzustellen.

Beim Anstellen von Untersuchungen über die Darstellung von Diamant in dem elektrischen Beleuchtungswerk zu Monogahela in Pennsylvanien gelang ihm die Lösung dieses Problems.

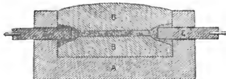


Fig. 44. Ofen Acheson.

Sein erster Ofen bestand aus einem Eisentiegel, der die eine Elektrode darstellte und mit Retortenkohle angefüllt wurde. Im Mittelpunkte brachte man eine Mischung aus Retortenkohle und Thon an; die andere Elektrode tauchte in dieses Gemisch und bestand aus einem Zylinder aus Retortenkohle.

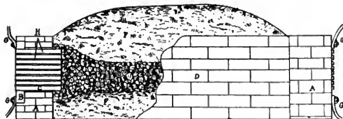


Fig. 45. Ofen Acheson, industrielles Modell.

Der zweite Ofen (Fig. 44) bestand aus feuerfesten Ziegeln; er mass in der Länge 25 cm, auf 10 cm Breite und Hohe; an beiden Enden ragte eine Kohlenelektrode hinein, die derart angebracht war, dass man die Entfernung der beiden Elektroden regulieren konnte.

Diese waren durch einen Strang aus

pulverisierter Kohle verbunden, der im Inneren der zu behandelnden Substanz angebracht war und die Rolle des Widerstandes erfüllte.

Der zur Verwendung kommende Strom war zu 100 bis 120 Amp., 50 Volt.

Fig. 45 zeigt denselben Ofen, wie er augenblicklich im Werk des Niagara-Falls angebracht, das ungefähr 2000 Tonnen Carborundum jährlich produziert.

Es ist ein ungeheures Parallelepiped, das ungefähr folgende Dimensionen hat: Länge 5,8 m; Breite 1,75 m; Höhe 1,5 m. Die Schmalseiten des Ofens werden ein- für allemale hergestellt; sie bestehen aus feuerfesten Ziegeln und sind 60 cm dick. Im Mittelpunkt jeder Mauer befindet sich eine Eisenplatte, die etwa 60 Oeffnungen hat, in denen ebenso viel Elektroden von 75 cm Länge und 7,5 cm Dicke angebracht sind.

Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist mit gut zerkleinertem Graphit ausgefüllt, so dass das Ganze eine einzige Masse bildet, welcher der Strom mit vier an der Eisenplatte befestigten Kabeln zugeführt wird.

Die zur Speisung eines derartigen Ofens nötige Energie beträgt 1000 PS. Es sind im ganzen 10 Oefen; jede Operation dauert 36 Stunden.

Zweite Gruppe. Der Sitz des Stroms ist eine mit festen Körpern vermischte oder nicht vermischte Flüssigkeit. Hier sind Sitz des Stromes und Angriffspunkt identisch, d. h. die behandelten Substanzen dienen selbst, nachdem sie durch irgend ein Mittel verflüssigt worden sind, wozu meistens der Lichtbogen benutzt wird, als Sitz des Stromes und erleiden direkt die Wirkungen der freiwerdenden Wärme.

In den meisten Fällen enthalten diese flüssigen Körper feste Substanzen, sei es, dass die Rohstoffe nicht vollständig geschmolzen sind, sei es, dass die Reaktionsprodukte fest werden.

Die zur zweiten Gruppe gehörenden Apparate sind zahlreich; man trifft hier zunächst die Cowles'schen Oefen an, die zur Reduktion von Metalloxyden bestimmt sind.

Cowles'sche Oefen.

Der erste wurde im Jahre 1885 geschaffen. Die Wärme wird hierbei erzeugt, indem man (Fig. 46) vermittelst des elektrischen Stromes die zu behandelnden Substanzen, die vorher pulverisiert und mit pulverförmiger Retortenkohle vermengt werden, zur Weissglut erhitzt. Er besteht aus einer zylinderförmigen Retorte, die aus Kieselerde

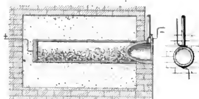


Fig. 46. Ofen Cowles, 1. Type (1885).

oder irgend einer anderen, die Elektrizität nicht leitenden Substanz besteht Dieser Zylinder war von gepulverter Holzkohle oder irgend einer anderen die Elektrizität schlecht leitenden Substanz hergestellt.

Das eine Ende der Retorte war durch eine die positive Elektrode bildende Kohlenplatte verschlossen, das andere durch einen Graphittiegel, der die negative Elektrode darstellte. Dieser Tiegel bildete auch zugleich einen dichten Verschluss der Retorte.

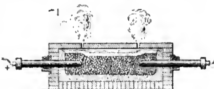


Fig. 47. Ofen Cowles, 2. Type (1886).

Die ersten Apparate waren für die Reduktion von Zinkerzen bestimmt; sie wurden dann auch auf die Behandlung anderer Erze angewandt, besonders auf die von Aluminium-, Magnesium, Borerzen u. s. w.

Die zweite, im Jahre 1886 patentierte Form besteht aus einem Kasten aus Mauerwerk von parallelepipedischer Form.

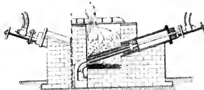


Fig. 48. Ofen Cowles, 3. Type (1886).

Die zu behandelnden Substanzen ruhen auf einer Schicht isolierender Stoffe. Die Elektroden bestehen aus zwei in die Substanzen selbst eingesenkten Kohlenstaben, die man zu Beginn der Operation aneinander heranschiebt, bis sie in Kontakt kommen und der Strom übergeht.

Beim Stromdurchgange werden die den Elektrodenenden naheliegenden Teile der zu behandelnden Substanz auf Weissglut gebracht und die Kohlen langsam von einander entfernt, bis sie die in der Figur angegebene Stellung annehmen.

Während der ersten Reaktionen beträgt die Entfernung der einander gegenüberstehenden Elektrodenenden unmittelbar nach ihrer Trennung 25 cm; am Schluss der Operation 1,20 cm.

Die dritte Form Cowles'scher Oefen, die, ebenso wie die vorhergehende, im Jahre 1886 patentiert worden ist, ist die am besten untersuchte und auch in der Industrie am weitesten verwandte.

Sie besteht aus einer Wanne aus feuerfesten Ziegeln (Fig. 48), die im allgemeinen folgende Dimensionen besitzt; Höhe 0,66 m; Breite 1,68 m; Schmalseite 0,31 m.

Unten an der einen Seite befindet sich eine Ausflussöffnung, durch die man vermittelst eines Schüreisens die Reaktionsprodukte entfernt.

Auf den beiden Seitenwänden sind zwei gusseiserne Hülsen eingegypst, die einseitliches Verschieben der als Elektroden dienenden Kohlenstifte gestatten.

Pro Elektrode sind neun Kohlenstifte angebracht; der Durchmesser eines jeden beträgt ungefähr 6 cm; ihre Länge 80 bis 97 cm. Sie werden von einer Eisen- oder Kupfermasse getragen, je nach der darzustellenden Legierung; diese Masse ist mit einer Schraubenmutter versehen, in die eine der Eisenhülse gleitende Schraube hineinpasst.

Die ersten Versuche mit diesem Ofen wurden in Cleveland ausgeführt, wo man über einen Strom von 50 Volt, 1500 Amp. (100 P. S.) verfügte; die Triebkraft wurde von einer Dampfmaschine geliefert.

Man versuchte zuerst, jedoch ohne Erfolg, die Reduktion von Thonerde durch Kohle, in der Absicht, reines Aluminium darzustellen; man arbeitet mit besonderem Erfolge, wenn man die Kohle durch ein Metall ersetzt, wie z. B. Eisen und Kupfer, und man erhält Eisen-Aluminium- und Kupfer-Aluminium-Legierungen.

Später richteten die Gebr. Cowles in Lockfort Apparate ein, die mit einem Strom von 3000 Amp., 50 Volt (200 P. S.) arbeiten konnten, und in Milton, wo die elektrische Kraft bis auf 400 P. S. getrieben wurde, und zwar mit einem Strom zu 5000 Amp., 60 Volt.

Unter den zur zweiten Gruppe gehörigen Apparaten erinnern zwei in ihrer Anlage an den Cowles'schen Ofen 3. Form; wir meinen die Readman'schen und Crompton'schen Oefen (1888).

Readman'scher Ofen.

Der Readman'sche Ofen (Fig. 49) wird zur Darstellung von Phosphor verwandt.

Der gelbe Phosphor wird dargestellt, indem man eine Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle erhitzt; es findet Bildung von Phosphor statt, der überdestilliert, ferner von Kohlenoxyd und Calciumtriphosphat. Der Readman'sche Ofen wird mit Erfolg in England und Deutschland bei dieser Operation angewandt.

Zu erwähnen ist auch noch das Dill-sche Verfahren, das darin besteht, dass man eine Mischung von syrupartiger Phosphorsäure und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt. Da nur flüchtige Produkte gebildet

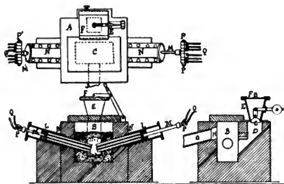


Fig. 49. Ofen Readman für Phosphorherstellung (1886).

werden, nämlich Phosphor, Wasser und Kohlenoxyd, ist die Operation kontinuierlich.

Crompton'scher Ofen.

Der Crompton'sche Ofen (Fig. 50) erinnert zugleich an den Cowles'schen Ofen dritter Form und an die dritte Form der Minet'schen Oefen; während er nämlich wie ersterer eingerichtet ist, kann er wie letztgenannter Ofen zu den gemischten Oefen gerechnet werden, da die darin behandelten

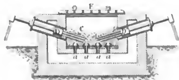


Fig. 50. Ofen Crompton (1888).

Substanzen zunächst auf eine Temperatur gebracht werden, die der der Reaktion nahe kommt, und zwar vermittelst einer ärmeren Wärmequelle, die vom elektrischen Strom unabhängig ist, um nur ein Minimum Elektrizität zu verbrauchen.

Héroult'scher Ofen.

Mit den Héroult'schen Oefen (1886 bis 1887) kommen wir zu den Kathodenöfen, die bisher die zahlreichsten und wichtigsten Anwendungen gefunden haben.

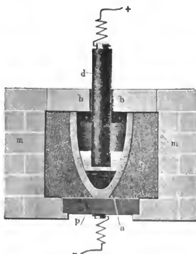


Fig. 51. Ofen Héroult, 1. Type (1886).

Fig. 51 giebt den von Héroult bei Beginn seiner Versuche angewandten Ofen wieder; dieser Apparat erinnert an den ersten Siemens'schen Ofen (Fig. 23); er ist jedoch viel kräftiger gebaut als dieser. Er wurde zur Darstellung von Kupro- und Ferro-Aluminium nach der elektrothermischen Methode verwandt, die auch von Cowles angewandt worden ist.

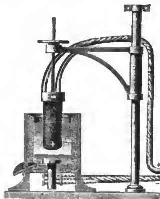


Fig. 52. Ofen Héroult, 2. Type (1887).

Wir haben die zweite von Héroult konstruierte Ofenform bereits beschrieben (Fig. 28); dieselbe stellt den ersten industriellen Apparat für ununterbrochenen Betrieb dar.

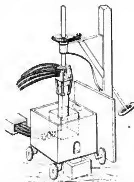


Fig. 53. Ofen Héroult, 2. Type (1886).

Die Figuren 52, 53 und 54 geben zwei Durchschnitte und eine Gesamtansicht dieser Form nebst einigen Varianten wieder. Man kann sagen, dass dieser Apparat von ganz universeller Anwendbarkeit ist. Daher figuiert

er denn auch in mehreren Gruppen vorliegender Einteilung.

Er lässt sich nämlich ebensowohl auf elektrothermische als auf elektrolytische Methoden anwenden.

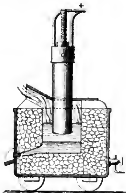


Fig. 54. Ofen Héroult, 2. Type (1886).

Er hat nacheinander zur Darstellung von Aluminiumlegierungen, reinem Aluminium und der ganzen Reihe von Eisenlegierungen gedient (Eisensilicium, Eisenchrom, Eisenmangan) und schliesslich auch zur Bereitung

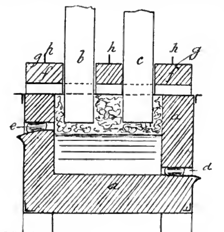


Fig. 55. Ofen Héroult, 3. Type (1900) Längsschnitt.

von Metallkarbiden; er hat den Ingenieuren, die sich mit diesen verschiedenen Industrieen beschäftigt haben, nicht viel zu thun übrig gelassen.

Man muss Héroult auch noch das Verdienst zuschreiben, eine ganze Reihe neuerer, für die Elektrometallurgie des Eisens bestimmter Apparate erfunden zu haben. Von diesen wollen wir heute nur den ersten beschreiben. Derselbe ist in Frankreich im Jahre 1900 der Société Electro-métallurgique Francaise patentiert worden, deren

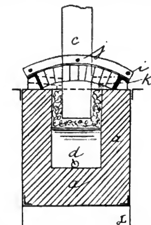


Fig. 56. Ofen Héroult, 3. Type (1900) Querschnitt.

technische Leitung in Héroult's Händen liegt und der die Werke zu Troges (Isère), La Praz (Savoyen), Gardannes (Bouches du Rhône) gehören. Das Patent hat die Nummer 30537 und trägt den Titel: Verfahren und Apparat für die elektrische Darstellung von Eisen, Gusseisen und Stahl.

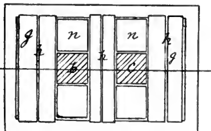


Fig. 57. Ofen Héroult, 3. Type (1900) Plan.

Die Figg. 55, 56 und 57 geben Längs- und Querschnitte sowie einen Plan davon wieder.

Fig. 58 zeigt den Ofen offen zur Beschickung; Fig. 59 ist eine Variante, bei der die beiden Abflusslöcher an derselben Seite

des Tiegels liegen. Der Ofen besteht aus einem Tiegel *A*, in den die beiden Elektroden *B*, *C* tauchen; er ist mit zwei Ausflusslöchern auf verschiedener Höhe versehen: das eine *D* unten beim Austritt des Metalls, während das andere *E* zur Entfernung der Schlacke dient.

Das Schliessen des Tiegels erfolgt in folgender Weise: zwischen den Elektroden *B* und *C*, und zwar auf beiden Seiten des Ofens, bringt man aus feuerfesten Ziegeln bestehende Klappen *F* an, die je von einem

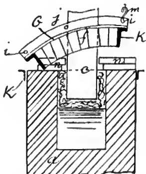


Fig. 58. Ofen Héroult, 1. Type, offen zur Beschickung.

gebogenen Eisen mit dreifach durchlöcherter Rinne gehalten werden; zwei Löcher *I* liegen an den Enden und eins *J* in der Mitte der die Gewölblager bildenden Gesimse. Die Löcher *I* gestatten es, die eine oder andere Klappe an einem Ende zu lüften; dann bildet der betreffende Teil des Deckels eine Thür (siehe Fig. 58) und gestattet das Beschicken.

Man kann ihn auch an der Oeffnung *J* abnehmen, um ihn vollständig freizumachen.

Diese Handgriffe lassen sich mit Hülfe einer Kette *L*, die einen Haken *M* trägt und über eine Rolle geht, sehr leicht ausführen.

Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Klappen und den Elektroden werden mit feuerfesten Stücken *NN* ausgefüllt.

Man kann mit diesen Oefen direkt das Metall darstellen, wenn man von Erz ausgeht, das mit Kohle vermischt ist.

Unter der Einwirkung des Stromes schmilzt das Erz und wird es reduziert; das schwerere Metall sammelt sich unten an, während die Schlacke sich oben sammelt. Sobald die Schlacke zu stören anfängt, entleert man sie durch das obere Ausflussloch entweder kontinuierlich oder intermittierend.

Ganz neuerdings hat obengenannte Gesellschaft sich in Frankreich (No. 318 638) einen **Ofen mit fliessender Elektrode** patentieren lassen, der von **Héroult** erfunden und gleichfalls für die Elektrometellurgie des Eisens bestimmt ist. Wir bedauern, hier dessen Beschreibung nicht geben zu können. Wir behalten uns diese jedoch für den Teil unseres Aufsatzes vor, der im besonderen von den Anwendungen der elektrischen Oefen handeln wird.

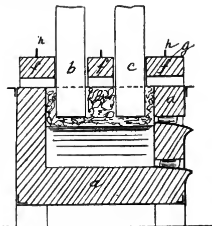


Fig. 59. Ofen Héroult, 3. Type, Variante.

Dasselbe gilt von den **Harmet**'schen und **Keller**'schen Oefen, die für die Elektrometallurgie des Eisens bestimmt sind und in dieselbe Kategorie gehören, wie der eben beschriebene Apparat.

Als Typen von Kathodenöfen sind zu nennen der **Borchers**'sche Ofen (1892), die **Willson**'schen Oefen (1890), die **Minet**-schen Oefen, die sowohl für elektrothermische als für elektrolytische Methoden zu verwenden sind; ferner die Oefen von **Bullier**, **Gin** und **Leleux** und der **Siemens & Halske**-sche Ofen, die in der Carbidindustrie Verwendung finden.

(Fortsetzung folgt.)

ELEKTROLYTISCHE VERSUCHE ÜBER DAS SILICIUM.

Von *Th. Gross.*

In dem Folgenden gebe ich eine erste Mitteilung über eine Arbeit, in der ich die elektrolytische Wirkung von Wechsel- und Gleichströmen auf Silicate untersuchen will. Zu der Anwendung von Wechselströmen bestimmte mich die Annahme, dass gerade von ihnen neue Ergebnisse zu erwarten sind, indem sie molekulare Umlagerungen im Elektrolyten und auch Wechselwirkungen der Ionen auf einander herbeiführen könnten.

Die hier mitgeteilten Versuche beziehen sich auf die Elektrolyse von Kaliumsilicat durch Wechselströme, wobei das Salz in einer wässerigen Lösung von Kaliumhydrat oder auch in schmelzendem Kaliumhydrat gelöst war. Die verwendete Kieselsäure war gefällt und rein, das Kaliumhydrat mit Alkokol gereinigt.

Ein Wechselstrom von 120 Volt und 30—40 Amp. wurde durch Lösungen aus einem Teile Kieselsäure, zwei bis vier Teilen Kaliumhydrat und fünf Teilen destilliertem Wasser geleitet, die sich in einer Silberschale befanden. Die Schale war die eine Elektrode, die andere bildete ein kleiner Silbertiegel, der mittelst eines starken Silberdrahtes, dessen eines Ende ringförmig umgebogen war, in die Flüssigkeit gehängt wurde. Bald nach Schluss des Stromes färbte sich die ganze Flüssigkeit braunschwarz, und es zeigte sich, namentlich an der kleineren Elektrode, eine mässige Gasentwickelung, die durch Verschieben der Elektrode weuigstens zeitweise aufgehoben werden konnte. Das verdampfte Wasser wurde gelegentlich ersetzt. Allmählich schied sich aus der Flüssigkeit ein braun-schwarzer flockiger Körper ab, bei dessen Färbung so wie bei derjenigen der Flüssigkeit vielleicht die Bildung von Silbersuperoxyd zu berücksichtigen ist. Nach mehrstündigem Schlusse wurde der Strom unterbrochen. Die Masse wurde dann in viel Wasser eingetragen, und es setzte sich bald ein grauschwarzer, flockiger Niederschlag ab, während ein äusserst fein verteilter, dunkelbrauner Körper in der Flüssigkeit suspendiert blieb, der sich nach wochenlangem Stehen derselben noch nicht abschied; dieser wurde noch nicht weiter untersucht. Der flockige Niederschlag wurde durch wiederholtes Decantieren mit viel Wasser ausgewaschen, bis die abgegossene Flüssigkeit neutral war, und dann in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde zur Abscheidung von Kieselsäure in einer Porzellanschale zur Trockenheit eingedampft, wobei ein gelber Rückstand hinterblieb, der im Luftbade stark, doch nicht bis zum Glühen erhitzt wurde, bis durchaus keine sauren Dämpfe mehr aus ihm entwichen. Der hierbei bleibende weisse, zum Teil rötlich gefärbte, ungeschmolzene Rückstand löste sich in Salzsäure mit Hinterlassung von Kieselsäure. Die verdünnte filtrierte Lösung wurde von neuem zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand im unglasierten Porzellantiegel mit darüber geleitetem Wasserstoff geglüht. So wurde eine graue, etwas gesinterte Masse erhalten, die, mit Wasser behandelt, in ein graues, schweres Pulver zerfiel und dabei noch an das Wasser lösliche Chloride abgab. Sie wurde daher mit Wasser vollständig ausgewaschen und dann scharf an der Luft getrocknet. Bei einem Versuche, bei dem ein Strom von der angegebenen Stärke etwa 7 Stunden lang durch eine Mischung aus 150 g Kieselsäure, 300 g Kaliumhydrat und 750 g Wasser gegangen war, betrug das Gewicht des so erhaltenen Pulvers r. 1,3 g.

War diese Substanz in Wasserstoff sehr stark geglüht, so war sie in Salpetersäure und Königswasser nicht merklich löslich, sondern färbte sich, mit ihnen erhitzt, nur heller. Durch anhaltendes Erhitzen mit Salpetersäure löste sie sich auch dann.

Im Platintiegel mit reiner Flusssäure bis zu deren Verdampfen erhitzt und dann an der Luft geglüht, gab die graue Substanz eine braune angeschmolzene Masse, die in Salpetersäure und Königswasser ebenfalls unlöslich war, und sich, mit letzterem erhitzt, etwa blutrot färbte. Ihr Gewicht war grösser als das des grauen Pulvers vor der Behandlung mit Flusssäure; dieses hatte demnach mit der letzteren eine Verbindung gebildet.

Mit viel Kaliumhydrat im Silbertiegel geschmolzen, gab die graue Substanz eine in Salzsäure lösliche Schmelze. Aus der Lösung liess sich durch Eindampfen zur Trockenheit und stärkeres Erhitzen des Rückstandes nicht Kieselsäure abscheiden, doch scheint diese Lösung die graue Substanz in einer höheren Oxydationsstufe zu enthalten als die salzsaure Lösung, die zuerst nach der Elektrolyse hergestellt wurde. Näheres hierüber muss vorbehalten bleiben.

Wurde die graue Substanz schwächer in Wasserstoff geglüht, so löste sie sich in Königswasser. Die Lösung konnte stark verdünnt werden, ohne dass aus ihr Silber fiel.

In ihr gab Kaliumhydrat, im Ueberschusse zugesetzt, einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich in einem beliebig grossen Ueberschusse von Kaliumhydrat auch beim Erwärmen nicht löste.

Ammoniumsulfid gab einen braunen Niederschlag, der, in der Flüssigkeit erhitzt, fast schwarz wurde und sich in überschüssigem Ammoniumsulfid nicht merklich löste.

Die angegebenen Reaktionen können weder von Silber noch von Silicium herrühren. Denn Silber musste aus der salzsäurehaltigen Lösung durch starkes Verdünnen als Chlorsilber ausgeschieden werden. Lösliche Kieselsäure, die aus der salzsauren Lösung durch Kaliumhydrat gefällt wurde, musste sich im Ueberschusse des letzteren wieder auflösen.

Um den Ursprung der grauen Substanz festzustellen, wurde auch bereits untersucht, ob bei der Elektrolyse Kieselsäure verschwindet, worüber ich vorläufig folgendes anführe. Nachdem etwa eine Stunde hindurch ein Wechselstrom von etwa 40 Amp. durch eine Lösung der angegebenen Art geleitet war, die 10 Gramm Kieselsäure enthielt, wurde der gesamte Inhalt der Silberschale mit überschüssiger Salzsäure behandelt, zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand, wie oben angegeben, im Luftbade erhitzt und nach Auswaschen mit Salzsäure und Glühen gewogen. Ferner wurde der Gewichtsverlust, den die verwendete Kieselsäure durch Glühen erlitt, bestimmt. So ergab sich, dass r. 10% Kieselsäure verschwunden waren.

Die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen also bereits, dass bei der Elektrolyse durch Wechselstrom Kieselsäure verschwindet und dafür ein neuer Körper erhalten wird, der keine Verbindung aus den Bestandteilen der verwendeten Materialien ist.

2. In einem grossen Silbertiegel wurden 1 Teil Kieselsäure und 5 Teile Kaliumhydrat bis zu ruhigem Fliessen erhitzt, und durch die Masse wurde dann ein Wechselstrom von der angegebenen Stärke geleitet, wobei wiederum wie oben der grosse Tiegel die eine, ein kleiner Silbertiegel die andere Elektrode bildete.

Hier ging der Strom durch die Masse ohne Gasentwickelung; man konnte annehmen, dass er metallisch geleitet wurde, was jedoch nicht der Fall war. Denn wurde nach Unterbrechung des Stromes die Schmelze mit Wasser behandelt, so blieb ein weisser, flockiger Körper ungelöst, der ebenso wie der durch die Elektrolyse der wässerigen Lösung erhaltene Körper behandelt wurde. Seine salzsaure Lösung verhielt sich gegen Kaliumhydrat und Ammoniumsulfid ebenso wie die Lösung der schwach geglühten, grauen Substanz.

Die spektralanalystische Untersuchung der hier beschriebenen Substanz habe ich bereits unternommen.

ELEKTROLYTISCHE METALLGEWINNUNG.

Von *Hans Albert Frasch.*

Die nachstehend beschriebene Methode bezweckt die Gewinnung von Metallen aus Erzen durch Elektrolyse, bei welchem der Metallgehalt des als Anode dienenden Erzes durch Zersetzung einer als Elektrolyt dienenden Salzlösung in eine metallische Chloridlösung übergeführt wird, welche, nachdem sie durch ein- oder mehrmaliges Durchlaufen der Anodenräume einer Reihe von Bädern genügend konzentriert ist, in die Kathodenräume derselben Bäderreihe gehoben wird und in dem alkalischen Elektrolyt derselben zuerst das am wenigsten elektrisch positive Metall ausscheidet und in den nachfolgenden Bädern die übrigen Metalle im Verhältnis ihrer mehr oder weniger ausgeprägten positiv elektrischen Eigenschaften der Reihe nach abgiebt. Hierdurch wird in dem durch eine neutrale Schicht vom Elektrolyt des Kathodenraumes getrennten Anodenelektrolyt so viel neues Metallsalz gebildet, wie in dem zugehörigen Kathodenelektrolyt als reines Metall ausscheidet und somit eine ununterbrochene Ergänzung des Anodenelektrolyts erzielt wird.

Es soll in erster Linie die Metallgewinnung aus Kupfer- und Nickelerzen derart gestaltet werden, dass die zur Verwendung gelangenden Elektrolyten nicht nur unabhängig von einander hergestellt werden, sondern auch eine von einander ganz ver-

schiedene Zusammenstellung haben können, wodurch die Herstellung der Metallsalze aus den Erzen der Anode wesentlich vereinfacht wird, die Nichtmetalle als Rückstand in der Anode zurückbleiben und die Ausscheidung der Metalle aus den Salzen an der Kathode nach einer bestimmten Reihenfolge geschehen, beliebig fortgesetzt oder unterbrochen werden kann.

Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe stufenweise hinter einander angeordneter Bäder 2, 3, 4, 5 und 6. Bei dem ersten Bad 2 sind die Behälter 14 und 18 angeordnet, von welchen der Behälter 14 Salzwasser enthält, welches durch das Rohr 13 in den Anodenraum des Bades 2 übergeführt wird. In dem Anodenraum des Bades 2, sowie in allen übrigen Bädern, ist über dem Boden derselben ein gelochtes Zuleitungsrohr 7, ein Auslassrohr 8 und ein elektrischer Leiter 9 angeordnet, der von einer Anode aus zerkleinertem Erz umgeben ist. Der Oberteil des Bades bildet den Kathodenraum, in welchem die Kathodenplatten 12 aufgehängt sind. Beide Abteilungen eines jeden Bades sind durch eine Zwischenwand aus einem feinkörnigen, neutralen Stoff, z. B. Sand, von einander geschieden.

Zwischen je zwei Bädern ist einer der selbstthätigen Regeler 19, 20, 21 und 22 eingeschaltet, welcher den Ueberlauf beider Elektrolyten auf Grund ihrer spec. Schwere und die Höhe der Flüssigkeit in den Bädern regelt. Zur Erläuterung der Wirkungsweise der Regeler diene die Beschreibung des Regelers 20 zwischen den Bädern 3 und 4.

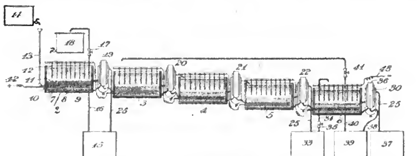


Fig. 60. Gesamtansicht.

Die Alkalilösung des Kathodenraumes des Bades 3 tritt (Fig. 61) durch den Schlauch 24 in den äusseren Behälter 23 und aus diesem durch den Schlauch 25 in den Kathodenraum des nächstfolgenden Bades, während die metallische Chloridlösung des Anodenraumes 3 durch die Schläuche 28 und 29 in den Schwimmer 26 eintritt und aus diesem durch das Ueberlaufrohr 30 und die Schläuche 31 und 32 in den Anodenraum des nächstfolgenden Bades 4 tritt.

Soll die Bäderreihe in Thätigkeit gesetzt werden, so füllt man die Anodenräume sämtlicher Bäder mit einer Salzlösung und die Kathodenräume mit einer Metallchloridlösung. Wird hierauf der Stromkreis, in welchem sich diese Bäder befinden, geschlossen, so entwickelt sich in den Anodenräumen bald eine genügende Chloridlösung, welche die Beschickung der Kathodenräume mit nicht in der Bäderreihe erzeugter Chloridlösung überflüssig macht.

Anstatt die Kathodenräume der Bäder mit einer Chloridlösung zu versehen, welche nicht in der Bäderreihe erzeugt wurde, kann man z. B. das Bad 2 allein in den Stromkreis einschalten und in dem Anodenraum die gewünschte Chloridlösung herstellen, welche zur Füllung der Kathodenräume der anderen Bäder nötig ist, während welcher Zeit sich in der Kathodenabteilung des Bades 2 Aetznatron bildet. Hat man die nötige Menge von Chloridlösung zur Füllung der Kathodenräume der Bader 3, 4, 5 und 6 erzeugt, so schaltet man auch diese Bäder in den Stromkreis ein und alle Teile nehmen alsdann die in der Fig. 60 angedeutete Lage ein.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass man, um die ganze Bäderreihe schneller in den Stromkreis einschalten zu können, auch jedes der übrigen Bader getrennt zur Erzeugung seiner eigenen Chloridlösung benutzen kann.

In dem Masse, wie die Sättigung der Alkalilösung im oberen Teil des Bades 3 zunimmt, hebt sich auch der Schwimmer 26 und gleicht den Ueberlauf entsprechend der Differenz der spez. Gewichte, welche zwischen

der Chloridlösung und der Alkalilösung herrscht, aus. Wenn die Chloridlösung schwerer wird, sinkt der Schwimmer und gleicht den Ausfluss der Chloridlösung auf Grund des spez. Gewichtes der im Schwimmer 26 enthaltenen Chloridlösung aus. Durch die Einstellung der Spiegel der Chlorid- und der Alkolilösungsüberläufe wird ein vollkommener und ununterbrochener Kreislauf der zwei Flüssigkeitsmengen verschiedenen spez. Gewichtes durch ein und denselben Behälter ermöglicht, ohne dass eine Vermischung eintritt.

Der Ueberlauf 25 aus dem Kathodenflüssigkeitsraum des vorletzten Regelers 22 fliesst in den Behälter 33 ab, aus welchem er in das Bad 6 durch das Rohr 34 mit Hülfe einer Hebevorrichtung 35 geleitet wird. Der Ueberlauf aus dem Kathodenflüssigkeitsraum des Regelers 36 des letzten Bades 6 führt in den Behälter 37; der Ueberlauf 30 des Schwimmers steht durch das Rohr 38 mit dem Behälter 39 in Verbindung, aus welchem die Flüssigkeit durch das Rohr 40 mittelst einer Hebevorrichtung 41 in das Bad 3 oder in ein beliebiges anderes Bad zurückgeführt wird.

Der elektrische Strom wird den einzelnen Bädern durch Verbindung des positiven Poles der Stromquelle mit dem elektrischen Leiter 9 des Bades 2 zugeführt, geht über die Kathodenplatten 12 desselben Bades nach der Anode des folgenden Bades und so fort, bis er von der Kathode des Bades 6 durch den Leitungsdraht 43 zur Stromquelle zurückkehrt.

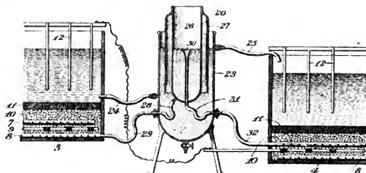


Fig. 61. Ansicht des Reglers.

Der Behälter 14 enthält Salzwasser von etwa 20° B. und versieht das Bad 2 mit Salzwasser, bis dieses durch den Regeler 19 und das Ausflussrohr 25 in den Behälter 15 übertritt. Man schaltet dann den elektrischen Strom ein, worauf sich in der Anodenmasse Chlor entwickelt, während sich an den Kathoden Aetznatron bildet. Hiernach lässt man eine entsprechende Menge Salzwasser aus dem Behälter 18 in den Kathodenraum des Bades 2 fliessen und darin kreisen, indem man die Hebevorrichtung 17 arbeiten lässt. Während dieser Zeit bildet sich in dem Anodenraum eine Chloridlösung, welche das Bad 2 durch den Schlauch 29 verlässt und durch den Schlauch 32 zur Anode des Bades 3 gelangt u. s. f. durch die Regeler 20, 21 und 22 und durch die Anodenräume der Bäder 4, 5 und 6 bis in den Behälter 39. Die Hebevorrichtung 41 führt die Metallchloridlösung, welche vorher angesäuert wurde, aus dem Behälter 39 durch das Rohr 40 in den Kathodenraum des Bades 3 über. Die Bäder 3, 4, 5 und 6 wurden inzwischen entweder mit Salzwasser oder mit einer Metallsalzlösung früherer Verfahren gefüllt. Der elektrische Strom wird jetzt zwischen den Polen 42 und 43 geschlossen, so dass sich die ganze Reihe der Bäder in einem Stromkreis befindet, und das am wenigsten positive Metall der Lösung, die vom Behälter 39 kommt, auf der Kathode des Bades 3 niedergeschlagen wird. Die Zufuhr des Kathodenelektrolyts von dem Behälter 39 ist so geregelt, dass dem Elektrolyt des erwähnten Bades 3 alles Metall dieser Art, in diesem Falle Silber, entzogen wird. Aus dem Kathodenraum des Bades 3 fliesst der Elektrolyt durch den Regeler 30 in den Kathodenraum des Bades 4. Hier wird das nächst positive Metall, im vorliegenden Fall Kupfer, niedergeschlagen und der Elektrolyt fliesst wieder durch den Regeler 21 in das Bad 5 oder in so viel andere Bäder ab, wie nötig

sind, um alles Kupfer zu entfernen, worauf man den Elektrolyt durch den Regeler 22 in den Behälter 33 abfliessen lässt, wo er mit Oxydationsmitteln und kohlensaurem Kalk behandelt wird, um das darin enthaltene Eisen zu entfernen. Nach der Entfernung des Eisens wird der Elektrolyt mittelst der Vorrichtung 35 durch das Rohr 34 in den Kathodenraum des Bades 6 übergeführt, in welchem das Nickel auf der Kathode niedergeschlagen wird. Aus diesem Bade tritt der Elektrolyt in den Kathodenraum so vieler Bäder, wie zur vollständigen Ausscheidung des Nickels notwendig sind, und tritt endlich durch den Regeler 36 des letzten Bades der Reihe in den Behälter 37 über, aus welchem der jetzt von allen Metallen befreite Elektrolyt dem Behalter 14 oder den Anoden der ganzen Bäderreihe zugeführt werden kann. Sollte der Elektrolyt noch nach der Entfernung des Kupfers, Eisens oder Nickels genügend Kobalt oder andere Metalle enthalten, die noch positiver sind wie Nickel, so können dieselben in ähnlicher Weise entfernt werden, wie das Kupfer und Nickel, in einer weiteren Anzahl von Bädern, auch können mehrere Bäder wie Bad 2 zur Chloridbildung vorgesehen werden.

REFERATE.

Untersuchungen über die elektromotorischen Kräfte[1]. Von Berthelot. (L'Electrochimie, VII. 5.)

Es ist allgemein bekannt, dass zwischen der Wärme, die der elektromotorischen Kraft E eines Elements entspricht, und der scheinbaren chemischen Wärme, die ausserhalb der Zelle durch die Reaktion in der Zelle unter denselben Bedingungen frei werden würde, ein Unterschied besteht, der von der Veränderlichkeit der Entropie zwischen dem System der Körper im Anfangszustande und demjenigen der Körper im Endzustande abhängt, wenn man die Fundamentalhypothese von der Umkehrbarkeit der Reaktionen annimmt. Diese Differenz wird durch die Formel

$$E - Q = T \frac{d E}{d T}$$

ausgedrückt.

Die Grosse Q stellt im Vergleich zur Arbeit der elektromotorischen Kraft, d. h. zur Voltawärme, eine gewisse Summe von Wirkungen dar, von denen eine einzige in Wirklichkeit der chemischen Verbiodung im eigentlichen Sinne entspricht: sei es, im einfachsten Falle, die Reaktioo, die Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser oder freies Chlor und freies Kalium zu kristallisiertem Chlorkalium vereinigt. Eine ähnliche Verbindungswärme, die aus der Wirkuog eines Losungsmittels, z. B. Wasser, herrührt, ist die wirkliche chemische Wärme.

Zur Verhütung jedes Missverständnisses seien die einzelnen Begriffe genauer präzisiert. Die drei Begriffe von wirklicher chemischer Wärme, von scheinbarer chemischer Wärme und von Voltawärme entsprechen verschiedenen Definitionen, und es ist von Wichtigkeit, durch eine methodische Analyse Erscheinungen zu unterscheiden, welche man gewohnt ist, als die gleichen zu betrachten. Wenn man die Verbindungswärme der verschiedenen Elemente, um ihre Zusammensetzungen zu bilden, mit einander vergleichen will, so ist es notwendig, alle Teile, die eine Rolle spielen, auf einen gleichen Zustand zu beziehen (z. B. den festen Zustand oder den gasformigen Zustand bei konstantem Volumen), indem man die Differenzen entfernt, die aus der Verdampfungs-, Schmelz-, Lösungswärme, und wenn eine solche stattfindet, der partiellen chemischen Trennung und der äusseren Arbeiten entstehen. Auf diese Definition der wirklichen chemischen Wärme bezieht sich das Prinzip der Maximalarbeit und nicht auf die scheinbare chemische Wärme, mit welcher man sie oft infolge eines bisweilen systematischen Irrtums verwechselt hat.

Die scheinbare chemische Wärme, d. h. die Menge, die unter ganz beliebigen Bedingungen direkt messbar ist, ist eine viel kompliziertere Resultante. Sie umfasst nicht nur die Transformationswärme, die aus den chemischen Bestandteilen, die auf ein und denselben physikalischen Zustand bezogen sind, herrührt und die unendlich werden kann, sondern auch zugleich die Wärme, die sich auf die Verwandlung der Gase in eine Flüssigkeit, der festen Körper in flüssige Korper, bei der Losung der Gase, der flüssigen und festen Körper in Wasser (oder einer andern Flüssigkeit) bezieht, und schliesslich noch die äusseren Arbeiten, die aus den Aenderungen von Volumen und Druck, besonders bei den Gasen, resultieren.

Die Losungswärme erzeugt ganz spezielle Komplikationen, die bei der Verbindung der getrennt betrachteten Elemente unbekannt sind, etwa wie die Verbindungswärme der zusammensetzen-

[1]) Wir glauben dem bewährten Forscher auf dem Gebiete der Thermochemie in unserer Festnummer nicht besser ehren zu können, als indem wir mit Genehmigung des Herausgebers obiger Zeitschrift eine seiner jüngsten Arbeiten in einem möglichst ausführlichem Referate wiedergeben.

den Korper und der Korper, welche mit Wasser oder einem andern Lösungsmittel Hydrate (oder analogen Zusammensetzung) ergaben, die im gelösten Zustande bestehen, unbeschadet darum, dass die chemische Dissoziationswärme der gelösten Korper und insbesondere die ihrer Hydrate gemäss dem wirklichen chemischen Dissoziationsverhältnis eines jeden nicht in Betracht gezogen wird.

Diese Veränderungen der chemischen Zusammensetzung werden in die Untersuchung ihrer spezifischen Wärme, der elektrischen Leitfähigkeit und der meisten ihrer Eigenschaften übertragen. Die genaue Untersuchung dieser Zusammensetzung ist noch nicht weit vorgeschritten, trotzdem sie der chemischen Mechanik ein interessantes Feld darbietet.

In allen Fällen weiss man, dass ein Teil der beim Verlauf dieser Erscheinungen aufgebotenen Wärme für die chemischen Transformationen nicht verwendbar ist, was man mit dem Namen »Entropie« bezeichnet. Es ist daher anzuempfehlen, bei einer Vergleichung der Wärmemengen, welche frei werden, die Differenz der Entropien, und zwar bei jeder Temperatur, zwischen dem System der zusammensetzenden Korper und dem System der zusammengesetzten Körper nicht in Betracht zu ziehen, d. h. also, die Differenz der Summen:

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T}$$

Während thatsächlich diese Differenz bisweilen bei der scheinbaren chemischen Wärme bedeutend ist, ist bei der wirklichen chemischen Wärme, da die Summen auf den festen Zustand bezogen sind, eine ähnliche Differenz während eines Temperaturintervalles zwischen der Summe der Entropien der Korper, welche das Anfangssystem bilden, und der Summe der Entropien der Korper, welche das Endsystem bilden, im Gegenteil gewohnlich Null oder sehr klein.

Bei der Abschätzung der Voltawärme spielt die scheinbare chemische Wärme eine Rolle, welche um die Differenz der Entropien zwischen dem Anfangssystem und dem Endsystem vermindert wird. Man muss sich übrigens erinnern, dass die bei den elektrolytischen Versuchen aufgebotene Wärme sich aus 2 Teilen zusammensetzt: nämlich aus einem veränderlichen, der durch die Wirkung der Widerstände frei wird, und aus einem andern, der bei der Entwickelung einer durch die chemisehe Reaktion der Elektrolyse bestimmten elektromotorischen Kraft verbraucht wird. Dieser letztere Teil dieser Wärme entspricht der Voltawärme. Im Prinzip entspricht sie besonders der chemischen Wärme; sie umfasst aber, ebenso wie die Arbeit bei der Trennung des Elements in die getrennt betrachtete Verbindung, namentlich im festen Zustande, eine gewisse Menge von komplexer, den Zustandsänderungen (besonders im Losungszustand) entsprechender Arbeit.

Infolge dieses Umstandes ist die Voltawärme weder mit der scheinbaren chemischen Wärme, noch mit der wirklichen chemischen Wärme, so wie ich sie definiert habe, identisch.

Man begreift also, dass die Aenderungen der Entropie der ebenfalls komplexen Anfangs- und Endsysteme und infolgedessen der Ausdruck $T \frac{dE}{dT}$ in der Elektrolyse alle Arten von positiver oder negativer Wärme darstellen kann.

Der Ausdruck umfasst alle moglichen physikalischen und chemischen Zustandsveränderungen, und zwar nicht allein bei der wirklichen Temperatur der Versuche, sondern bei allen mitwirkenden Korpern von der absoluten Nulltemperatur bis zu jener wirklichen Temperatur; ferner namentlich die teilweise oder totale Bildung und Trennung der Bestandteile, die während dieses Temperaturintervalles entstehen oder sich zersetzen.

Daher hat man feststellen konnen, dass die Voltawärme bald gleich der scheinbaren chemischen Wärme, bald kleiner oder grösser als diese sein konnte.

Die Ursachen dieser verschiedenen Werte sind folgende: Die Voltawärme würde gleich der scheinbaren chemischen Wärme sein, wenn die physikalischen Zustandsänderungen des Anfangs- und des Endsystems von derselben Anzahl sind und für die Korper derselben Funktion kompensiert werden, wobei die Anzahl der Moleküle und ihre Kondensation dieselben bleiben; ferner, wenn die spezifische Molekularwärme der Anfangs- und Endlosung gleich sind, und endlich in den komplizierteren Fällen, wenn der Dissoziationszustand der beiden Systeme der gleiche ist.

Wenn man die Wärmemengen, die bei den physikalischen Zustandsänderungen und den Dissoziationen entstehen, entfernt, und wenn man ausserdem aunimmt, dass die Summe der spezifischen Wärmemengen bei dem System der im Entstehungszustande und der im Endzustande befindlichen Korper dieselbe ist, so ist die Differenz der Entropien zwischen diesen beiden Systemen bei einer Temperatur T

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T} = 0;$$

die Voltawärme wird daher der scheinbaren chemischen Wärme proportional sein; diese ist übrigens die Summe beider Grössen, also der nicht kompensierten und der kompensierten Wärme, und jede dieser Grossen ändert sich in dem Falle, um den es sich handelt, proportional.

Eine Bedingung dieser Art scheint z. B. erfüllt zu werden im Daniell'schen Element, d. h. im Zink-Kupfer-Element, oder auch im Zink-Kadmium-Element, wo die beiden Metalle mit ihren gelösten Sulfaten in Berührung kommen. Die spezifischen Wärmemengen der Losungen, das Zink- und Kupfersulfat, sind in Bezug auf dasselbe Verhaltnis zwischen der Anzahl der Moleküle des Salzes und des Wassers, in dem dasselbe gelöst ist, nach den Messungen Marignac's ziemlich gleich:

	50 H_2O	100 H_2O	200 H_2O
$ZnSO_4$	0,841	0,908	0,950
$CuSO_4$	0,842	0,915	0,953

Dasselbe müsste jedoch stattfinden in den Fällen, wo die physikalischen Zustandsänderungen der entsprechenden Körper an Zahl verschieden sind, wie es z. B. in einem Element vorkommt, in dem man Silber und Chlorsilber (unlösliche Körper) auf Zink (unlöslich) und Zinkchlorür (löslich) einwirken lässt. Die Reaktion, die die elektromotorische Kraft bestimmt, sucht das Chlorsilber der unlöslichen Körper durch das Chlorzink, den löslichen Körper, zu ersetzen.

Diese Erscheinung wird ausserdem kompliziert, weil die Lösung des Chlorzinks infolge seiner Verbindung mit Wasser unter Wärmeentwickelung stattfindet. Die freiwerdende scheinbare Wärme wächst also von + 3,7 Cal., wenn die vorhandene Wassermenge von 20 H_2O auf 100 H_2O wächst und die elektromotorische Kraft sich in demselben Sinne vermehrt. Hier giebt es weder zwischen den Zustandsänderungen noch zwischen den spezifischen Wärmemengen eine Kompensation. Daraus geht hervor, dass die Voltawärme kleiner ist als die chemische Wärme.

Sie würde grösser sein können, wenn eine Lösung oder eine Umformung des festen Körpers in einen flüssigen, die sich in dem Zeitintervall vollzieht, das zwischen dem absoluten Nullpunkt und der gewöhnlichen Temperatur liegt, mit einer Wärmeaufnahme verbunden wäre, oder wenn ein Metallsalz basische Salze etc. bildete, oder noch, wenn irgend eine durch Elektrolyse gebildete Verbindung kraft einer einfachen Reaktion sich infolge einer augenblicklichen, mehr oder weniger rapiden Dissoziation in zwei Teile spaltete: z. B. Quecksilberoxydul in Quecksilber, und Quecksilberoxyd oder ein Oxydul- oder Oxydsalz in eine lösliche Säure und ein unlösliches basisches Salz, ein unlösliches normales Metallkarbonat, wie z. B. Kupferkarbonat in basisches Karbonat und Kohlensäure, ferner, wenn ein lösliches Karbonat auf Grund des Aetzkalis oder Natrons bei Anwesenheit eines Ammoniaksalzes, wie Azetat oder Chlorhydrat, sich in Ammoniakkarbonat umsetzt, welches sich in einem weit grösseren Grade dissoziiert*) u. s. w. Alle diese Dissoziationen gehen unter Wärmeabsorption vor sich, bei der die Voltawärme gewöhnlich keine Rolle spielt.

Zu dieser Art Wirkungen gehört auch die Bildung der gelösten Hydrate bei Vergrösserung oder Verminderung des Dissoziationszustandes der Systeme, die ihnen vorangegangen sind und infolgedessen auch unter Freiwerden oder Absorption von Wärme, die mit der eigentlichen Voltareaktion nichts zu thun hat; Erscheinungen, die bei der Dissoziation des krystallisierten Hydrates von Schwefelsulfat in den Kältemischungen eine analoge Rolle spielen**).

Die Wirkungen dieser verschiedenen Erscheinungen, die sich zwischen 0° und der gewöhnlichen Temperatur vollziehen, finden sich vereinigt in der Abschätzung der Differenzen der Entropie. Indessen wäre es von der grössten Wichtigkeit, darüber eine genaue Analyse auszuführen, um die Reaktionen kennen zu lernen, die unter den gewöhnlichen Bedingungen, und besonders bei den elektrolytischen Reaktionen, stattfinden.

Ich will es, so weit es möglich ist, thun, indem ich die neuen Versuche zeige, die ich zur genaueren Kenntnis der elektromotorischen Kräfte angestellt habe, welch letztere durch die mittels einfachen Mischungen von Flüssigkeiten zusammengesetzten Zellenelemente entstehen, ohne dass ich, wie man es allgemein macht, auf die Wirkung der freien Metalle oder der metallischen Salze eingehe. Ferner will ich die Beziehungen zwischen diesen elektromotorischen Kräften und den durch ähnliche Mischungen entwickelten Wärmemengen aufstellen.

Ich habe meine Versuche über folgende Systeme ausgedehnt:

1. Reaktion einer freien Säure auf eine freie Base, z. B. Soda oder Ammoniak.
2. Reaktion einer Säure auf ihr Natrium- oder Ammoniaksalz.
3. Reaktion einer gelösten alkalischen Base, z. B. Soda oder Ammoniak, auf das Salz, welches sie mit einer Säure bildet.
4. Reaktion einer Säure auf das Salz einer andern Säure, und speziell auf das Natriumbikarbonat.
5. Reziproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Lösungen auf ein und dasselbe Salz.
6. Einfluss der Atmosphäre und speziell des Wasserstoffgases auf die Elektroden, mit Anwendung auf das Grove-Element.

Anordnung:

Zunächst will ich kurz die Anordnung dieser Versuche angeben, hinsichtlich der Messung der elektromotorischen Kräfte und vor allem hinsichtlich der wirklichen Feststellung der elektrolytischen Zersetzungen, die diese Kräfte bestimmen.

Die eine der Flüssigkeiten wurde in ein äusseres zylindrisches Gefäss, die andere in eine innere porose Zelle gebracht; das Ganze wurde nach Art des Daniell-Elements angeordnet.

Das Volumenverhältnis der anfänglichen Flüssigkeiten betrug 5 : 1, z. B. 250 cm³ im äusseren Gefäss, 50 cm³ im inneren Gefäss. Bei den komplexen Reaktionen betrugen die hinzukommenden Bestandteile 50 cm³ (äusseres Gefäss) und 10 cm³ (inneres Gefäss). Als Elektroden wurden 0,02 mm starke Platinbleche mit je einer Oberfläche von 20 cm² verwendet; die eine Elektrode stand im äusseren, die andere im inneren Gefäss, jedoch möglichst nahe bei einander. Jedes Element stand auf einer dicken Paraffinschicht, und die äusseren Oberflächen wurden sorgfältig trocken gehalten. Die ganze Zelle war also gut isoliert.

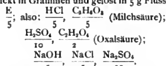
Bei diesen Elementen befindet sich der Sitz der chemischen Wirkung, die die elektromotorische Kraft hervorruft, nicht auf den metallischen Elektroden, wie dies bei den gewöhnlichen Elementen (Zink, Kupfer, Eisen, Silber etc.) der Fall ist, sondern in der Wandung des porösen

*) Essai de Mécanique chimique, t. II, p. 712 und p. 232 und folgende.

**) Ibid. t. II, p. 449 und 451.

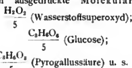
Gefässes, wo die verschiedenen Flüssigkeiten mit einander in Berührung kommen.

Die Konzentration der verwendeten Flüssigkeiten entsprach im allgemeinen dem Aequivalentgewicht der Säure, Base oder des Salzes, ausgedrückt in Grammen und gelöst in 5 g Flüssigkeit,



$\frac{E}{5}$; also: $\frac{HCl}{5}$, $\frac{C_3H_6O_3}{5}$ (Milchsäure); $\frac{H_2SO_4}{10}$, $\frac{C_2H_2O_4}{2}$ (Oxalsäure); $\frac{NaOH}{5}$, $\frac{NaCl}{5}$, $\frac{Na_2SO_4}{10}$.

Bei den Verbindungen nahm man das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht:



$\frac{H_2O_2}{5}$ (Wasserstoffsuperoxyd); $\frac{C_6H_{12}O_6}{5}$ (Glucose); $\frac{C_6H_6O_3}{5}$ (Pyrogallussäure) u. s. w.

Man hat die elektromotorische Kraft durch die bekannte Derivationsmethode mittels zweier sehr empfindlicher Voltmeter gemessen. Nachdem die Flüssigkeiten in die entsprechenden Gefässe gefüllt waren, wartete man einige Minuten, bis eine regelmässige Osmose eingetreten war, worauf man den Strom schloss. Derselbe blieb jedoch nur so lange geschlossen, als die Ausführung der Messungen dauerte. Jede Messung wurde 2 oder 3 Mal wiederholt. Im allgemeinen waren die Schwankungen der elektromotorischen Kraft während mehrerer Minuten ziemlich gering.

Die Berechnungen haben ergeben, dass ein Daniell-Element ungefähr 1,06 Volt ergiebt. Das Volt ist 23,6 Cal. entsprechend angenommen worden.

Systeme der untersuchten Zellen.

1. Wirkung einer freien Säure auf eine freie Base:

Die Base befindet sich im inneren Gefässe, das den negativen Pol bildet, und die Säure im äusseren Gefässe (positiver Pol).

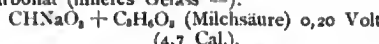
	Wert	
	gefundene Volt	nach der Neutralisations-Wärme berechnete Volt
$NaOH + HCl$, 1 Element	0,45	0,58
$NaOH + HNO_3$	0,56	0,58
$NaOH + H_2SO_4$	0,60	0,67
$NaOH + C_2H_4C_2$ (Essigsäure)	0,48	0,56
$NaOH + C_3H_6O_3$ (Milchsäure)	0,49	0,56
$NaOH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure)	0,46	0,59
$NaOH + CH_2O_2$ (Ameisensäure), variiert von 0,011 bis 0,08 Polarisation		
$NH_3 + HCl$	0,38	0,53

Die Spannung dieser Zellen wird sehr schnell, aber nicht plötzlich geringer.

Die Ameisensäure bildet eine Anomalie, die zweifellos ihrer Oxydierbarkeit zuzuschreiben ist und welche sie beim Wasserstoff eine analoge Rolle spielen lässt und die Pole umkehrt. Ich komme noch darauf zurück.

2. Wirkung einer freien Säure auf das Salz einer andern Säure.

Man hat sich auf die monobasischen Säuren und auf eine starke Säure (äusseres Gefäss +) beschränkt, welche einem Natriumsalz einer schwachen Säure ausgesetzt ist; etwa ein Bikarbonat (inneres Gefäss —):



$CHNaO_3 + C_3H_6O_3$ (Milchsäure) 0,20 Volt (4,7 Cal.).

$CHNaO_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) 0,19 Volt.

Die Spannung verringert sich um die Hälfte in 1 Stunde (Stromkreis offen).

Die Menge der bei der chemischen Reaktion entwickelten scheinbaren Wärme (alle Körper gelöst) ist 13,5 Cal. — 11,2 Cal. = + 2,4 Cal., die 0,10 Volt entsprechen. Indem man den Zustandsänderungen Rechnung trägt, kann man hierin eine ausreichende chemische Quelle für einen grossen Teil der Volta-Energie finden.

3. Wirkung einer freien Säure auf sein Natriumsalz.

Das Salz befindet sich im inneren Gefäss (—), die Säure im äusseren (+).

	Volt
$NaCl + HCl$	0,13 (3,2 Cal.)
$NO_3Na + HNO_3$	0,15
$Na_2SO_4 + H_2SO_4$	0,24 (5,7 Cal.)
$C_2H_3NaO_2 + C_2H_4O_2$	0,12
$C_3H_5NaO_3 + C_3H_6O_3$	0,13
$C_2Na_2O_4 + C_2H_2O_4$	0,30 (9,1 Cal.)
$CHNaO_2 + CH_2O_2$	0,05—0,14 (Polarisation)
$NH_4Cl + HCl$	0,14 (3,3 Cal.).

Die bekannten thermochemischen Analogieen zwischen den Chloriden und den salpetersauren Verbindungen, den Acetaten und den Oxalaten bleiben hier bestehen. Indessen ist bei dieser Reaktion keine direkte Beziehung zwischen der scheinbaren chemischen Wärme und der elektromotorischen Kraft vorhanden.

In der That ist bei der Chlorwasserstoff-, Salpetersäure und anderen starken monobasischen Säuren die durch die Mischung der Säuren mit ihren Natriumsalzen frei werdende Wärme in verdünnten Lösungen nach meinen Messungen sehr klein. Bei der Ameisensäure ist diese Wärmemenge etwas grösser, bei 15° etwa + 0,12 Cal.; bei der Essigsäure + 0,08 Cal. (Diese Zahlen beziehen sich auf 1 Molekül, gelöst in 2 Liter.) Diese Werte entsprechen ungefähr bis 0,05 oder 0,03 Volt.

Bei den zweibasischen Säuren, wie Schwefelsäure, bildet sich in den Flüssigkeiten eine gewisse Menge von saurem Salz, dessen Dissoziationszustand sich mit der Verdünnung ändert, und diese Erscheinung wird nach meinen Messungen von einer Wärmeabsorption begleitet, die je nach der Verdünnung variiert: von — 1,23 Cal. ($HNaSO_4$ = 2 l) bis — 0,80 Cal. ($HNaSO_4$ = 10 l) bei einer Temperatur von 15°. Da die spezifische Molekularwärme der Bisulfatlösung übrigens nach

Marignac die Summe derjenigen seiner Verbindungen übersteigt, um ungefähr 20 Einheiten pro Molekül $HNaSO_4$, so geht daraus hervor, dass die Wärmeabsorption an absolutem Wert mit wachsender Temperatur zunimmt, bis sie gegen 100° um das Doppelte beträgt, während sie sich bei abnehmender Temperatur bei 0° etwa bis 1,1 Cal. verringert.

Die Bildung von Natriumbioxalat entspricht gleichfalls einer Wärmeabsorption von — 0,78 Cal. für $C_2NaNO_4 = 1$ l.

Wir begegnen hier also neuen Beispielen, bei welchen eine scheinbare endothermische Reaktion einer bemerkenswerten elektromotorischen Kraft entspricht. Indessen ist es nicht zweifelhaft, dass hier eine wirkliche und messbare Kombinationswärme vorhanden ist, wenigstens bei der Bildung des sauren Salzes, das in den festen Zustand zurückgeführt wird; im gelösten Zustande jedoch wird diese Kombinationswärme durch die ungleiche Grösse der Lösungswärmen von 3 bei der Reaktion teilnehmenden Körpern ausgedrückt.

Nach meinen Beobachtungen erfolgt thatsächlich die Bildung von festem Bisulfat mit seinen festen Verbindungen nach der Formel:



$$H_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2\ HNaSO_4,$$

es werden frei + 8,1 Cal.

Dasselbe gilt vom Bioxalat:



$$C_2H_2O_4 + C_2Na_2O_4 = 2\ C_2HNaO_4,$$

es werden frei + 1,9 Cal.

Die Verbindung der Säure mit seinem neutralen Salz würde also bis zu einem Punkte die Entwickelung der Energie, die durch die elektromotorische Kraft dargestellt wird, hindern.

Diese Auslegung scheint jedoch nicht annehmbar zu sein, da man der elektromotorischen Kraft Rechnung tragen muss, welche bei der Reaktion der starken monobasischen Säuren auftritt, wie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium oder der Salpetersäure auf salpetersaures Natrium etc.

Höchstens könnte man hier die Bildung von gewissen Hydratsalzen in gelöstem Zustande annehmen. Jedenfalls darf man nicht vergessen, dass man die Entropie, welche bei diesen Berechnungen eine Hauptrolle spielt, alle mehr oder weniger bekannten Kombinationserscheinungen zwischen Säure, Salzen und Wasser von 0° absoluter bis zur gewöhnlichen Temperatur in Rechnung ziehen muss.

4. Wirkung einer freien Base auf ein Salz derselben Base.

Die Base ist im inneren Gefäss (—), das Salz im äusseren (+).

$NaOH + NaCl$	0,39 (9,2 Cal.)
$NaOH + NO_3Na$	0,39
$NaOH + Na_2SO_4$	0,13 (3,1 Cal.)
$NaOH + C_2H_3NaO_2$	0,20 (4,7 Cal.)
$NaOH + C_3H_5NaO_3$	0,20
$NaOH + C_2Na_2O_4$	0,11
$NaOH + CHNaO_2$	0,19
$NH_3 + NH_4Cl$	0,24

Die gewöhnlichen thermochemischen Analogieen zwischen den salpetersauren Verbindungen und den Chlorüren, sowie zwischen den Acetaten und den Milchsäureverbindungen sind zwischen diesen Ziffern beobachtet.

Man wird bemerken, dass gewisse der durch Wasser am wenigsten trennbaren Salze diejenigen sind, welche die schwächsten elektromotorischen Kräfte haben.

In jedem Falle sind die Wärmemengen, welche durch die Reaktion der vorhergehenden Gemische im Kalorimeter entwickelt werden, nach meinen Versuchen unbedeutend.

5. Reciproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Lösungen auf ein und dieselbe Verbindung.

Ich nahm 2 Lösungen von Natriumchlorür, wie $NCl + 10\ H_2O$ (im inneren + Gefäss) und $NaCl + 200\ H_2O$ (im äusseren — Gefäss). Die elektromotorische Kraft betrug im Mittel bei 20° 0,12 Volt (+ 2,8 Cal.).

Indessen ist die thermische Erscheinung, die bei der gewöhnlichen Temperatur für das Gemisch zweier wirksamen Flüssigkeiten beobachtet werden kann, endothermisch, und zwar ist für die oben erwähnten Konzentrationen und Temperatur nach meinen speziellen Versuchen $Q = -0,74$ Cal. Jedoch ist dieser Wert mit der elektromotorischen Kraft nicht direkt vergleichbar.

Thatsächlich ist die Verdünnungswärme eine komplexe Resultante, die mit der Temperatur schnell wechselt. Ich habe übrigens gezeigt, dass diese Veränderungen aus den spezifischen Wärmemengen der Lösungen berechnet werden können. (Essai de Mécanique chimique, t. I, p. 125.) Diese letzteren scheinen mit der Bestimmung einer gewissen Anzahl von Wassermolekülen, die sich mit dem Salzmolekül verbunden haben, in Wechselbeziehung zu stehen. Obgleich diese Veränderungen der spezifischen Wärmemengen langsam vor sich gehen, verursachen sie doch infolge der Temperaturerhöhung einen Zeichenwechsel des thermischen Vorganges.

Thatsächlich würde nach den bekannten Messungen der spezifischen Wärmemengen die Wärme, welche durch die vorhergehende Verdünnung frei wird, bei 50° Null werden; ein Ergebnis, das mit den Versuchen von Colson*) übereinstimmt; alsdann würde sie positiv sein und würde bei 100° einen Wert von etwa + 1,5 Cal. erreichen.

Wie dem auch sein mag, tritt bei der gewöhnlichen Temperatur eine Abkühlung ein, d. h. ein Verlust an Energie, deren Ersatz durch das umgebende Mittel langsam bewirkt wird.

Im vorliegenden Falle könnte der chemische Ursprung der Energie, die durch die elektromotorische Kraft umgesetzt wird, innerhalb der Flüssigkeit in dem Vorhandensein eines Hydrates von der Ordnung des wohlbekannten kristallisierten $NaCl + 2\ H_2O$ gesucht werden, einer Verbindung, deren Umformung in den festen Zustand ungefähr 4 Cal. ergeben würde, gemäss den Analogieen der analogen Hydrate des Natriumbromürs. Ein ähnliches Hydrat besteht wahrscheinlich im Zustande der partiellen Dissoziation

*) Comptes rendus, t. CXXXIII, p. 1209, décembre 1901.

innerhalb der Flüssigkeiten, und seine Menge variiert mit der Verdünnung.

Dies ist jedoch eine ziemlich unsichere Hypothese, besonders wenn elektromotorische Kräfte frei werden, die bei der Reaktion des Natriums auf die neutralen Salze dieser Base beobachtet worden sind. Es dürfte hier gleich angebracht sein, diesem Umstande Rechnung zu tragen, dass die Entropie der Bildung aller Verbindungen entspricht, die sich innerhalb des Intervalles der gewöhnlichen Temperatur und dem absoluten Nullpunkt bilden können.

Elektrolytische Abnutzung.

Die in den vorhergehenden Versuchen konstatierten elektromotorischen Kräfte befinden sich im statischen Zustand, d. h. auf die Zellenelemente wird bei einem nur während einiger Augenblicke geschlossenen Strome keine äussere elektrolytische Wirkung ausgeübt.

Es handelt sich nun darum, zu prüfen, ob Zellen, welche aus den flüssigen Gemischen von Säuren, Basen und Salzen von der Ordnung derjenigen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht worden, bestehen, für eine merkliche elektrolytische Abnutzung empfänglich sind, d. h. die fähig sind, eine fortgesetzte äussere chemische Arbeit von bemerkenswerter Grösse zu liefern.

Ich habe zu dieser Untersuchung benutzt:

Die Elektrolyse von angesäuertem Wasser, wobei Wasserstoff und Sauerstoff an den Platinelektroden in der Wollaston-Zelle frei werden bei gewöhnlichem Druck und selbst bei einem Druck von einigen Millimetern; eine Reaktion, die im Minimum eine elektromotorische Kraft von ungefähr 1,6 Volt erfordert; dieselbe Elektrolyse mit einem Körper, wie Pyrogallussäure, der imstande ist, am positiven Pol Sauerstoff zu absorbieren, dem Wasserstoff aber gestattet, sich am negativen Pole abzusetzen, was im Minimum eine elektromotorische Kraft von 0,8 Volt, d. h. um die Hälfte weniger, erfordert.

Endlich die elektrolytische Scheidung des Natriumsulfats in Säure und Base. Ich will die Versuche, die ich mit diesen Zellenelementen angestellt habe, hier kurz wiederholen:

1. zunächst eine Zelle, die aus 2 ungleich konzentrierten Lösungen desselben Salzes besteht, und zwar $NaCl + 10\ H_2O$ an dem einen Pol und $NaCl + 200\ H_2O$ am andern Pol.

Da die E. M. K. eines Elementes 0,12 Volt beträgt, habe ich nacheinander eine zusammengesetzte Zelle von 24 bis 48 dieser Elemente gebildet, wodurch die E. M. K. auf 5,7 Volt erhöht, die fast das 4 fache derjenigen beträgt, die zur Zersetzung des Wassers in analogen Zellen wie der Daniell-Zelle nötig ist, d. h. Zellen, welche aus Metallen und ihren Salzen und porösen Gefässen zusammengesetzt sind.

Die aus 2 Natriumchloridlösungen bestehenden Zellen haben nun kein sichtbares Anzeichen von Elektrolyse gegeben, sei es mit angesäuertem Wasser, selbst bei einem reduzierten Druck von 0,01 mm und unter Hinzufügung von Pyrogallussäure im Voltmeter, sei es mit dem mit Lackmus gefärbten Natriumsulfat. Dieses Nichtvorhandensein von scheinbarer chemischer Einwirkung und elektromotorischen Kräften muss den Ursachen zugeschrieben werden, die die Entstehung eines regelmässigen Systems verhindern, wie den inneren Widerstand der Zelle und die Langsamkeit der Reaktionen, die infolge eines langsamen Mischens der Flüssigkeiten durch das poröse Gefäss hindurch die E. M. K. bestimmen.

Obgleich die E. M. K. der wirksamen Zelle sich nur langsam vermindert und während einer langen Zeit grösser bleibt als diejenige, die zur Zersetzung des Wassers erforderlich ist, ist es nicht gelungen, den Verbrauch einer äusseren Elektrolyse festzustellen.

Die Voltaarbeit innerhalb einer gegebenen Zeit war zu gering, um die Wirkungen zu kompensieren, die hinzukommen sowohl beim Transport der Ionen nach ihren Elektroden und bei ihrer Wiedervereinigung durch Transport und Diffusion der gelösten Körper, als auch beim langsamen Verlust der Gase, die durch den Elektrolyten in die darüberliegende Atmosphäre übergehen.

Es ist also hier keine theoretische Frage, sondern folgende Thatsache vorhanden:

Die reciproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Lösungen ein und desselben neutralen Körpers, wie Natriumchlorür, eines Körpers, der keine chemische Reaktion von irgend welcher Intensität aufweist, wie in dem wirklichen Beispiel, scheint nicht von der Art zu sein, eine für elektrolytische Zersetzungen wirksame Energie zu erzeugen.

2. Wirkung einer Säure auf ein Alkali, Natrium.

Die elektromotorischen Kräfte sind weiter oben angegeben worden. Es sind elektrolytische Versuche ausgeführt worden mit Schwefelsäure (12 Elemente = 7,2 Volt, fallend bis auf 5 Volt am Ende des Versuchs); mit Salpetersäure (6 Elemente = 3,4 Volt); mit Oxalsäure (12 Elemente = 5,5 Volt); mit Milchsäure (12 Elemente = 5,9 Volt). In keinem Falle ist jedoch gelungen, das geringste Anzeichen von äusserer Elektrolyse im Voltameter zu beobachten. Man sieht, dass die Spannung dieser Zellen ziemlich rasch sinkt. Am Ende der Versuche hatte sie sich indessen selbst in ungünstigsten Fällen nicht um ein Drittel vermindert. Diese Zellen waren also ohne allen merkenswerten elektrochemischen Verbrauch, trotz der Grösse und des hauptsächlich chemischen Ursprungs ihrer E. M. K.

Die Langsamkeit, mit der das Natriumsulfat, welches sich in der Wandung des porösen Gefässes bildet, in die Flüssigkeit diffundiert, spielt hier ohne Zweifel eine Rolle.

3. Wirkung einer Säure auf ihr Natriumsalz.

12 Elemente des Systems $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ (2,9 Volt) und 12 Elemente $C_2Na_2O_4 + C_2H_2O_4$ (3,6 Volt) haben keine merkenswerte Elektrolyse ergeben.

4. Wirkung einer Säure auf das Natriumbikarbonat.

Milchsäure. 24 Elemente (4,8 Volt) und

48 Elemente (9,6 Volt) haben ebenfalls kein sichtbares Resultat ergeben. Ebenso Oxalsäure und Ameisensäure mit demselben Salz.

5. Wirkung des Natriums auf ein Natriumsalz.

Mit Natriumsulfat und ameisensaurem Natrium negative Resultate.

Aus den 5 Versuchsreihen geht die Thatsache hervor, dass die oft bedeutenden E. M. K., die durch die Vereinigung einer grossen Anzahl von Zellenelementen erzeugt werden und aus einfacher Reaktion der Neutralisation (oder analog) bestehen, nur ungenügende äussere elektrolytische Erscheinungen ergeben, als dass sie in der physiologischen Chemie zur Geltung kommen könnten.

R.

Die Zersetzung von Wasserdampf durch den elektrischen Funken. D. L. Chapman und F. Austin Lidbury. (J. chem. Soc. 81/82, 1301.)

Die Versuche erinnern an diejenigen, welche über die Wirkung des elektrischen Funkens bereits am Ende des 18. Jahrhunderts und vor der Entdeckung der galvanischen Elektrizität angestellt worden sind. Die Verfasser liessen durch Wasserdampf hindurch elektrische Funken schlagen und beobachteten dabei zunächst eine Zersetzung des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff, der sich einer Wiedervereinigung dieser beiden Komponenten zu Wasser anschloss. Aehnlich wie bei der Elektrolyse flüssigen Wassers ist das Bestreben der beiden Gase vorhanden, sich zu trennen und sich an verschiedenen Teilen des Rohrs anzusammeln. Der Unterschied gegen die Zersetzung von flüssigem Wasser besteht jedoch darin, dass eine Trennung in der Richtung der Pole nicht stattfindet, dass also nicht an einem Pole eine Ansammlung von Wasserstoff, am anderen eine solche von Sauerstoff erfolgt, sondern dass merkwürdigerweise um beide Elektroden sich eine Hülle von Wasserstoff bildet, dass sich der Sauerstoff hingegen in der Mitte zwischen beiden Elektroden ansammelt. Die Schwierigkeiten, die der Trennung durch Konvektionsströme und Diffusion erwachsen und die zuletzt zu einer Wiedervereinigung führen, treten solange ein, bis sich als Resultat von Trennung und Wiedervereinigung ein gewisser Gleichgewichtszustand einstellt. Die ganzen Erscheinungen bei den Versuchen, insbesondere bei der Ansammlung der Gase, sind derartige, dass eine Erklärung derselben durch die Theorie der Elektrolyse von Flüssigkeiten nicht möglich ist, und es zeigt sich, dass diese Theorie durch die Versuche insofern einen Stoss erlitten hat, als sie damit eine bedeutende Einschränkung erfährt. Ob sie in ihrer jetzigen Fassung überhaupt falsch ist oder ob für Körper in gasförmigem Zustand andere Verhältnisse obwalten, das müssen erst weitere Versuche lehren.

N.—

Elektrolyse von Silbernitrat. A. Leduc. (Journal de Physique, 1903. 4. 561.)

Diese Untersuchungen haben für die Konstruktion von Silber-Voltametern grundlegende Bedeutung, und sie ergaben, dass ein Coulomb nicht immer genau die gleiche Silbermenge abscheidet. Die letztere schwankt im Gegenteil sehr je nach dem Säuregrad der Lösung, der sich im Laufe der Elektrolyse fortwährend ändert. Es zeigte sich jedoch, dass es recht wohl möglich ist, konstante Mengen zu erhalten. Zu diesem Zwecke ist es nötig, eine neutrale Lösung zu verwenden, die hinreichende Konzentration besitzen muss. Ferner darf die Temperatur nicht über einen gewissen Grad steigen und die Stromdichte an der Anode muss möglichst gering gehalten werden. Bei Beachtung dieser Kautelen tritt an der Anode keine Säurebildung ein, und die Mengen abgeschiedenen Silbers sind hinreichend konstant. Eine absolute chemische Reinheit des Bades ist nicht nötig; sie ist bei Einhaltung der vorstehenden Gesichtspunkte ohne Einfluss, und selbst stärkere Verunreinigungen üben nur einen geringen Einfluss aus. Für das Silber-Voltameter wurde als elektromotorische Gegenkraft 0,03 Volt gefunden.

N.—

Der physikalische Charakter metallischer Niederschläge. C. F. Burgess und C. Hambuechen. (Electrochem. Industry, 1, No. 6, pp. 204—208, 1903).

Wenn ein Metall elektrolytisch niedergeschlagen wird, so geht es aus dem Zustand, in dem es sich in der Lösung befindet, durch die Einwirkung des Stromes in festen Zustand über. Wie nun ganz allgemein bei einem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine Substanz eine krystallinische Struktur annimmt, deren Form von den verschiedenartigsten Faktoren beeinflusst wird, so hängt es auch hier von den mannigfachsten Umständen ab, welche Form der Niederschlag annimmt. Wenn derselbe auch dem unbewaffneten Auge amorph erscheint, so kann man doch mit Hilfe des Mikroskops nachweisen, dass er aus einem System von neben einander liegenden winzigen Krystallen besteht. Man beobachtet nun die verschiedenartigsten Formen, schwammige und fast gallertartige Massen oder aber grob krystallinischen, dichten Bau und natürlich auch alle Zwischenstufen. Manchmal, wenn der Strom, die Lösung und das Metall selbst geeignet sind, trifft man auf Bildungen, die mit ihrem verzweigten Bau an pflanzliche Organismen erinnern.

Nun ist eine genauere Untersuchung der hierbei wirksamen Verhältnisse nicht nur von Interesse, sondern auch von grösster praktischer Bedeutung, da es ja in der industriellen Praxis stets darauf ankommt, derartige verzweigte Bildungen zu vermeiden und vielmehr einen gleichmässigen, dichten Niederschlag zu erzielen. Die Faktoren, die man zu diesem Zwecke in geeigneter Weise regulieren muss, sind: Chemische Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösung, Stromdichte und Zirkulation.

Was zunächst die chemische Zusammensetzung, den wichtigsten dieser Faktoren, anbelangt, so ist es ja bekannt, dass der Nieder-

schlag eines Metalles verschiedenartig ausfällt, je nachdem es sich um die Lösung eines Nitrats, Sulfats, Chlorids oder anderen Salzes des betreffenden Metalles handelt. Auch kann man durch geeignete Zusätze häufig den Charakter des Niederschlages beeinflussen. So kann man z. B. durch Hinzufügung von Aluminiumsulfat zu Zinksulfat die Qualität des Zinkniederschlages ganz bedeutend verbessern. Eine ähnliche Wirkung lässt sich durch Hinzufügung einer ganz kleinen Menge Gelatine zu einer Nickelplattierungslösung erreichen. Allerdings giebt es bisher nur wenige Leitprinzipien, nach denen man sich bei der Wahl dieses Zusatzes richten könnte. Man möchte annehmen, dass die Lösung selbst, entsprechend dem sich ausscheidenden Niederschlage, eine bestimmte physikalische Struktur besitzt, am ehesten wohl einen zellenartigen Bau. Auch scheint alles darauf hinzudeuten, dass die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung zu der Güte des Niederschlages in irgend welcher Beziehung steht. Eine interessante Beobachtung hat in dieser Richtung auch kürzlich C. J. Zimmermann gemacht. Derselbe hat festgestellt, dass, je nachdem eine Zinksulfatlösung durch Auflösen von Krystallen von Zinksulfat in Wasser oder aber durch Auflösen von reinem Zink in verdünnter Schwefelsäure bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt war, der Zinkniederschlag ganz erheblich verschieden war. Aehnliche Beobachtungen sind auch an Eisensulfatlösungen angestellt worden. Auch Kochen und darauffolgendes Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur kann den Charakter des Niederschlags ganz bedeutend beeinflussen.

Die Wirkung der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte ist sorgfältiger untersucht worden als die der chemischen und physikalischen Natur der Lösung. Bei dem Niederschlagen von Metallen ist es nicht nur von Wichtigkeit, dass der Ueberzug fest und gleichförmig ist und dass die Metallteilchen unter einander gut zusammenhängen; auch zwischen diesen Teilchen und den zu überziehenden Metallflächen muss gute Adhäsion stattfinden. Zu diesem Zwecke ist natürlich grösste Sauberkeit der Oberflächen erforderlich; auch von der Natur der beiden Metalle hängt das gute Gelingen in gewissem Grade ab.

Der Umstand, dass gewisse Metallkombination für einander grössere Affinität besitzen als andere, wie dies sich bei der Darstellung von Metalllegierungen zeigt, scheint sich auch in der grösseren oder geringeren Adhäsion des Metallniederschlages an dem damit überzogenen Metall zu äussern. Vielfach begegnet man sogar der Ansicht, dass das beste Haften durch die Bildung einer wirklichen Metalllegierung an der Grenzfläche der beiden Metalle bedingt wird, eine Ansicht, die durch mikroskopische Untersuchung gewisser Niederschläge bekräftigt wird. Jedoch glauben die Verfasser nicht, dass man diese Legierungen als eine allgemeine Erscheinung ansehen dürfe; einmal nämlich sind viele Fälle guten Adhärierens bekannt, wo eine solche sich nicht nachweisen lässt, und ferner werden manche Niederschläge mit der Zeit loser, während das Haften im Gegenteil immer fester werden müsste, wenn wirklich eine Legierung vorläge, die ja immer weiter fortschreiten müsste. Einleuchtender erscheint es, dass die rein physikalische Kohäsion zweier Metallpartikelchen, die miteinander in Berührung kommen, der ausschlaggebende Faktor ist. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, für eine möglichst grosse Kontaktfläche zu sorgen, und so ist es auch zu erklären, dass an rauhen Oberflächen, die doch eine grössere wirksame Fläche darstellen als glatte, ein Metallniederschlag fester haftet als an anderen. Auch die Natur des Elektrolyten spielt hierbei eine wichtige Rolle, da eine an der zu überziehenden Fläche gut adhärierende Lösung natürlich in alle Poren und Spalten eindringt und dort einen Niederschlag bilden kann, während im anderen Falle der Niederschlag diese Höhlungen überbrückt und daher nicht so gut haften kann. Man muss daher dafür sorgen, dass der Elektrolyt die Metallfläche gut »benetzt«. Die Molekularattraktion zwischen Metall und Lösung kann auch durch Zufügung gewisser löslicher Substanzen erhöht werden. Wenn man z. B. Aluminium in eine Kupferchloridlösung taucht, so ist der so erhaltene Niederschlag von Kupfer sehr wenig adhärierend; nimmt man aber eine alkoholische Lösung derselben Kupferverbindung, so bekommt man einen sehr festen Ueberzug. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung würden wohl zur Aufstellung von leitenden Prinzipien für die Wahl von Plattierungslösungen führen.

Ganz allgemein nimmt die Adhäsion und Glätte von Metallniederschlägen mit der Zeit ab und wird die Oberfläche schliesslich rauh. Auch bilden sich vielfach Gruben oder Furchen, was dadurch vermieden werden kann, dass man die Lösung gehörig unterrührt. Durch die Anwesenheit von isolierenden Teilchen können ferner Durchbohrungen der Metallfläche entstehen; häufig kommt dies von Gasbläschen, die an der Oberfläche frei werden, weswegen man entweder durch Wahl einer geeigneten Lösung oder durch Schütteln und Rühren deren Bildung verhindern muss.

Ein fernerer Uebelstand, dem man häufig begegnet, ist der, dass (wie es besonders beim Abscheiden von Nickel sich fühlbar macht) der Niederschlag sich zusammenkrümmt, wenn er eine gewisse Dicke überschritten hat oder wenn das Metall nachträglich erhitzt oder in anderer Weise behandelt wird. So nimmt man ja an, dass ein elektrolytischer Nickelüberzug auf einem Thermometergefäss das Glas so stark zu komprimieren im Stande ist, dass die Quecksilbersäule in die Höhe steigt. A. G.

Der Prozess Conley zur Fabrikation von Stahl. (L'industrie électrochimique, 1903, No. 1 u. 2, S. 3).

Ueber die Kosten bei der Herstellung von 100 Tonnen Stahl auf elektrischem Wege nach

der Methode von Conley werden folgende Angaben gemacht:

5000 PS (75 Fr. per Jahr) pro Tag	1250 Fr.
30 Tonnen Coaks à Tonne Fr. 10,—	300 „
200 Tonnen Erz, 65 procentig, à Tonne Fr. 17,50	3500 „
Reparaturen und Unterhaltung	250 „
Arbeitskräfte	625 „
	5925 Fr.

Diese Berechnung ergiebt als Preis für eine Tonne Stahl 59 Fr. 25 Cts. Es ist hierhei jedoch zu bemerken, dass in vorstehender Kalkulation alle Preise auf diejenigen, wie sie in Buffalo üblich sind, bezogen sind. Ein neuerer von Conley konstruierter Ofen, dessen Hauptvorzug darin besteht, dass er in einer Stunde betriebsfertig sein kann, ergiebt folgende Resultate in Bezug auf Stahl, wobei zu bemerken ist, dass dieser letztere Tiegel-Gussstahl feinster Sorte ist, während der erstere gewöhnlicher Stahl in Blöcken ist.

Für die Herstellung von 24 Tonnen Stahl während 24 Stunden wird in Bezug auf die Kosten folgende Berechnung aufgestellt:

Kraftverbrauch 1250 PS	312,50 Fr.
12 Tonnen Eisen, à Tonne 140 Fr.	1680,— „
12 Tonnen Zuschlag, à Tonne 80 Fr.	960,— „
Arbeitskräfte	325,— „
Unterhaltung	135,— „
	50,3402 Fr.

Es würde sich also die Tonne Stahl bei dieser Art der Herstellung auf 141,77 Fr. stellen. Der Prozess Conley ist Eigentum der »Electric Furnace Company«, welche voriges Jahr mit einem Kapital von einer Million Francs in New-York gegründet wurde und welche in Elisabeth-Town eine Anlage von 8000 PS errichtet. Eine andere Gesellschaft, die »Messina Electric Steel Company« will in Messina eine Anlage erstehen lassen. Das Kapital derselben beträgt 2500000 Francs.

N.—

Elektrolytische Reduktion von Bleiglanz. H. Becker. (L'Industrie électrochimique 1903 7. 7. 1.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit einer Besprechung der elektrolytischen Reduktion des Bleiglanzes, welche von M. P. G. Salomon herrührt und gegenwärtig zu Niagara-Falls von der Electrical Lead Reduction Co. ausgeführt wird. Diese Methode geht vom Bleiglanz aus und bezweckt, Bleiglätte, Bleisuperoxyd und Mennige zu gewinnen. Die Herstellung dieser Produkte geht in zwei Phasen vor sich. Beim ersten wird das Schwefelblei durch den an der negativen Elektrode erzeugten Wasserstoff in schwammiges Blei und in Schwefelwasserstoff zersetzt, im zweiten wird das schwammige Blei durch Erhitzen oder Luftzutritt oxydiert. Bei dem Prozesse dient als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure (10procentig). Der Strom, der durch 48 Bäder hindurchgeleitet wird, hat eine Spannung von 130 Volt, sodass auf jedes Bad 2,7 Volt kommen. Die Pferdekraftstunde liefert 900 g Blei, was einem elektrischen Rendement von 85,5 pCt. entspricht. Die Dauer einer Operation beläuft sich auf 5 Tage. Die Reduktion ist niemals eine vollständige; es bleiben immer 5—8 pCt. des Bleiglanzes unreduziert. Die Umwandlung von Bleischwamm in Bleiglätte dauert 1½ bis 2 Stunden, die in Bleiweiss hingegen 24 Stunden. Ueber die weitere Verwendung des Schwefelwasserstoffes bei dem genannten Verfahren fehlen alle weiteren Angaben, und der Verfasser schlägt deshalb vor, ihn zur Darstellung von Schwefelsäure zu verwenden.

N.—

PATENTBESPRECHUNGEN.

Pressform-Mundstück zur Herstellung von Stromsammlerplatten. — Dr. Arsène d'Arsonval in Paris und Georges Vangeois in Billancourt, Seine. — D. R. P. No. 131792.

Fig. 62.

Das Mundstück besteht aus zwei Schrauben mit tiefgeschnittenem Gewinde von dreieckigem oder rechteckigem Querschnitt. Diese Schrauben *a* sind mit Ausschnitten versehen, mit welchen sie sich auf kantige Vorsprünge b^1 des sie aufnehmenden Rahmens *b* legen.

Fig. 63.

Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. — Firma W. C. Heraeus in Hanau. — D. R. P. No. 132588.

Eine Anzahl von Platinstiften sind der Reihe nach in eine als Hülle für den aus anderem Metall wie Quecksilber bestehenden Stromzuleiter dienende Glasröhre eingeschmolzen. An die herausragenden Enden wird ein an der Glasröhre anliegendes dünnes Platinblech angeschweisst. Eine grössere Elektrodenoberfläche erzielt man, wenn man zwischen mehreren Elektroden dieser Art Platinfolien oder Platindrahtnetze ausspannt.

Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken. — Sally Marxsohn in Gross-Gerau und Henry Welte in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 132613.

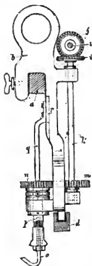


Fig. 64.

Der Hänger b ist auf zwei über einander angeordneten Warenstangen a, d seitlich verschiebbar und senkrecht anhebbar gelagert. Die Umdrehung der Welle p des Warenhakens o wird durch eine vom Hänger isolierte, durch seitliche Verschiebung des Hängers von der allen Hängern gemeinschaftlichen Treibwelle l wegrückbare Antriebsvorrichtung bewirkt, und zwar in der Weise, dass die Treibwelle l vermittelst der Kegelräder i, j eine Welle k in Umdrehung versetzt, welche ihre Bewegung mittelst der aus Isolierstoff hergestellten Zahnräder m, n auf die Hakenwelle p überträgt. Die Stromzuführung von dem Hänger b zur Hakenwelle p erfolgt mittelst eines auf einer Metallscheibe der letzteren schleifenden Metallstabes q, welcher seiner Abnutzung entsprechend in einer Führung r des Hängers senkrecht verstellbar gelagert ist.

Sammlerelektrode, deren Masseträger aus von einem Metallrahmen umschlossenen, durch kleine Zwischenräume von einander getrennten Metalllamellen besteht. — Donato Tommasi in Paris. — D. R. P. No. 132624.

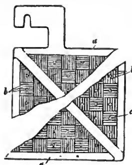


Fig. 65.

Die Elektrode besteht aus Metalllamellen b, die gruppenweise angeordnet und von einem Metallrahmen a umschlossen sind. Die Lamellen zweier benachbarter Gruppen stossen ohne Zwischenschaltung stärkerer Lamellen rechtwinklig gegen einander und sind eng mit einander verbunden, so dass eine in allen Teilen zusammenhängende gleichförmige Platte gebildet wird, über welche sich die Ausdehnung nach zwei Richtungen hin gleichmässig verteilt. Um den Umlauf des Elektrolyten günstiger zu gestalten, können die Lamellengruppen Hülsen c erhalten, welche von wirksamer Masse frei bleiben und Durchgänge für den Elektrolyten bilden.

Thermo-elektrische Batterie. — Léon Bénier in Paris. — D. R. P. No. 132924.

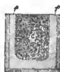


Fig. 66.

Es giebt Thermobatterien, bei welchen jedes Elementenpaar durch vier Platten gebildet wird, von denen zwei der Erzeugung des elektrischen Stromes und zwei der Leitung dienen.

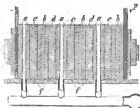


Fig. 67.

Durch die Erfindung soll nun die Verwendung pulverförmiger oder geschmolzener Körper als elektromotorisch wirksamer Stoffe ermöglicht werden. Zu

diesem Zweck werden zwischen die beiden leitenden Platten *a* und *b* (die warme und die kalte) isolierende Füllungen *f* in Form eines U fest eingepresst, in deren Höhlung die beiden erzeugenden Platten *c* und *d* (positiv und negativ) sitzen.

Die Heizung und Kühlung der leitenden Platten geschieht mit Hülfe im Innern derselben angebrachter Kanäle.

Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. — Maurice d'Andrimont in Lüttich. — D. R. P. No. 133350.

Beliebig viele Lamellen sind an ihrem oberen Ende durch eine Elektrizität gut leitende Metallstange und an ihrem unteren Ende durch eine aus unlöslichem, nichtleitendem Stoff bestehende Stange verbunden. Um eine unmittelbare Berührung zwischen den Lamellen zu verhindern, sind diese durch unlösliche und gewöhnlich nichtleitende Muffen von einander getrennt, welch letztere jedoch vollständig oder teilweise durch schlecht- oder gutleitende ersetzt werden können, sodass man den elektrischen Strom nach Belieben kreisen lassen kann. Wenn die Vorrichtung gross ist, so kann man, um die nötige Steifigkeit der Anodenform zu erzielen, die Lamellen an verschiedenen Stellen in der eben beschriebenen Weise mit einander durch Stangen und Muffen verbinden.

ALLGEMEINES.

Ueber die Verwendbarkeit des Aluminiums in der Stearinindustrie schreibt P. Pastrovich im »Chem. Central-Blatt« 1903, No. 1, S. 63: Die meisten der in der Stearinindustrie verwendeten Gerätschaften werden bekanntlich aus Kupfer oder Kupferlegierungen angefertigt, weil diese von allen anderen technisch verwendbaren Metallen noch am besten der Einwirkung der Fettsäuren widerstehen. Unter Hinweis auf frühere Laboratoriumsversuche von Donath (Dingl. Pol. J. 295. 18; C. 95. II. 589) berichtet Verf. über Versuche aus der Praxis, die das Aluminium als das Metall par excellence der Stearinindustrie erscheinen lassen.

Schutzmittel gegen die Zerstörung eiserner Rohre durch Elektrolyse. Shelton in Philadelphia hat den Vorschlag gemacht, die unterirdisch verlegten Gas- und Wasserleitungsrohre dadurch vor dem zerstörenden Einfluss der Elektrolyse zu schützen, indem man sie mit einer Schichte von Zement (6 bis 19 mm dick) umgiebt. Zur Ausführung dieses Verfahrens würde sich nach seiner Meinung am besten ein rohrförmiger Mantel mit Einlassöffnungen eignen, der über das Rohr befestigt wird und in welchen mittels eines Schlauches und Trichters die flüssige Zementmasse aus einem oberhalb der Rohrgrube fahrenden Wagen zufliesst.

(El. Eng., 24. 4. 1903.)

Explosion von Aluminiumstaub. Eine solche ereignete sich am 25. März in dem neu erbauten Aluminiumstampfwerke einer mittelfränkischen Bronzefarbenfabrik. Die Ursachen dieser Explosion konnten bisher nicht festgestellt werden. Es wurden 4 Arbeiter hierbei schwer verletzt, 2 erlitten leichtere Verletzungen. Die durch diese Explosion hervorgerufenen Sachbeschädigungen sollen beträchtlich sein.

Von der internationalen Atomgewichts-Kommission. Der internationale Ausschuss von Chemikern, der im Jahre 1900 hauptsächlich auf Anregung der deutschen Wissenschaft zur Bestimmung der Atomgewichte eingesetzt wurde und aus über 50 Vertretern von chemischen und anderen Gesellschaften besteht, hatte beschlossen, seine Arbeiten in Zukunft auf eine kleinere Körperschaft von nur drei Mitgliedern zu übertragen. Zu diesen wurden die Professoren Seubert, Clarke und Thorp gewählt, die jetzt ihren Jahresbericht und ihre Vorschläge veröffentlicht haben. Der Bericht des Ausschusses enthält als Anhang zwei Listen der Atomgewichte, eine für Wasserstoff 1, die andere für Sauerstoff 16 als Grundlage. Aenderungen sind für notwendig gehalten oder wenigstens empfohlen worden mit Rücksicht auf die Atomgewichte des Antimons, des Germaniums, des Wasserstoffes, des Lanthans, des Quecksilbers, des Palladiums, Selens, Zinns, Urans und Zirkons. Das Radium erscheint zum erstenmal in der Tabelle, und zwar mit dem Atomgewichte 225.

Ein Verfahren um Metalle, namentlich Eisen, auf elektrolytischem Wege zu bohren, teilt der »Metallarbeiter« mit. Ein Strahl eines flüssigen Elektrolyten, verdünnte Schwefelsäure oder eine Salzlösung wird durch ein Stahlrohr auf den zu bohrenden Gegenstand gespritzt. Dieser bildet die Anode eines elektrischen Stromkreises und das Stahlrohr des Elektrolyten die Kathode, so dass der elektrische Strom von ersterem nach letzterem fliesst. Der Gegenstand wird an der Stelle, wo der Strahl ihn trifft, angefressen, genau so, wie die Kupfer- oder Silberanode im elektrolytischen Bade. Die Anordnung bildet in der Tat ein elektrolytisches Bad, dessen Behälter hier die den Strahl umgebende Luft bildet. Der Apparat lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Eine besonders zweckmässige Ausführungsform besteht darin, dass das Stahlrohr bis an die zu bohrende Fläche herantritt und damit in Verbindung eine kleine Nadelspitze angeordnet ist, welche die negative Elektrode bildet und auf welcher sich die beim Bohren ausgeschiedenen Metallteilchen dann ablagern.

Der neue Edison-Akkumulator auf der New-Yorker Automobil-Ausstellung. Ueber den »Edison-Akkumulator« ist bisher, abgesehen von Reklamenotizen, eigentlich recht wenig in die Oeffentlichkeit gedrungen. Auf der unlängst in New-York tagenden Automobil-Ausstellung war nun, wie die »Elektrotechnische Zeitschrift, Wien« nach »The Electrical Review« mitteilt, eine komplette Edison-Batterie von 38 Zellen zu sehen. Wir entnehmen dieser Zeitschrift hierüber folgendes: Eine Zelle wiegt 8·1 kg und leistet bei fünfstündiger Entladung 200 W/Std. bei einer durchschnittlichen Klemmenspannung von 1·3 V. Um einen Einblick ins Innere der Zelle zu ermöglichen, war bei einer Zelle eine Wand des Stahlblechkastens ausgebrochen; ausserdem waren einzelne Elektroden (neue und solche mit längerer Betriebszeit hinter sich) einer näheren Besichtigung zugänglich. Auffallend gering sind die Plattenabstände und desgleichen sind die Platten selbst ausserordentlich dünn gehalten (2·5 mm). Diesem Umstande dürfte zum Teil ohne Zweifel die vergleichsweise geringe Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke zuzuschreiben sein; diese Abhängigkeit ist bekanntlich beim Blei-Akkumulator in hohem Masse vorhanden und mit den Diffusionsvorgängen der Schwefelsäure in innigem Zusammenhang. Eine Edison-Zelle von 8·1 kg Gesamtgewicht wird normal mit 25 A entladen, bei einer Klemmenspannung von etwas über 1 V und besitzt bei dieser Beanspruchung eine Kapazität von 160 A/Std. Wird mit einer achtmal höheren Stromstärke (= 200 A) entladen, und zwar bis zur nämlichen Spannungsgrenze (= 1 V), so sinkt die Kapazität auf nur 125 A/Std. Laut Preisliste einer der grössten Akkumulatoren-Fabriken des Kontinentes ist die Entladestromstärke eines Traktions-

Elementes bei siebenstündiger Entladung 25 A (=175 A/St.). Bei rund viermal böherer Belastung, 95 A, sinkt die praktisch verfügbare Kapazität auf 100 A.

Es ist nicht zu leugnen, dass der Edison-Akkumulator hinsichtlich dieses Punktes seinem Rivalen sehr erheblich überlegen ist.

Während der Entladung nimmt die Dichte des Elektrolytes nicht ab, sondern am ein geringes zu. Edison behauptet auf Grund mehrjähriger Versuche, dass ein noch so geringer, lokaler Angriff der alkalischen Lauge auf beide Elektroden nicht stattfindet and ebenso wenig eine Korrosion, die etwa mit dem Zerfallen und Zerfressen von Bleisuperoxydplatten zu vergleichen wäre. Beim Blei-Akkumulator ist die der Entladung vorangegangene Pause auf die Kapazität von merkbarem Einfluss, und zwar ist die erreichbare Kapazität dann am höchsten, wenn der Ladung unmittelbar die Entladung folgt; beim Edison-Akkumulator ist dieser Umstand für die Kapazität praktisch belanglos.

Bezüglich der Herstellungskosten soll Edison anlässlich der Eröffnung der Automobil-Show geäussert haben, dass sich dieselben zur Zeit noch um etwa $^{1}/_{3}$ höher stellen, als die Gestehungskosten für Blei-Akkumulatoren. In erster Linie sind hieran die teueren Ausgangsmaterialien, Nickel und nickelplattiertes Stahlblech schuld. Das letztere wird angeblich aus Deutschland bezogen, die Nickeloxyde von dem amerikanischen Nickel-Trust. Edison behauptet, binnen kurzem die Erzeugungskosten seines Akkumulators beträchtlich reduzieren und Batterien in jeder beliebigen Anzahl für die kommende Saison auf den Markt bringen zu können.

In dem vor zwei Jahren erschienenen Aufsatze Dr. Kennely's über den Edison-Akkumulator wurde die Leistungsfähigkeit zu 31 W/Std. pro kg Gesamtgewicht angegeben, nach den neuesten Messungen beträgt dieselbe nur noch 25 W/Std. (Mit Bestimmtheit ist anzunehmen, dass die Leitfähigkeit der alkalischen Lauge infolge Absorption von Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft mit der Zeit zurückgeht; es ist dies ein allen alkalischen Akkumulatoren anhaftender Uebelstand, der äusserst schwierig zu beleben ist. Der Ref.) (The Electrical Review 27. II. 1903.)

Scheuern und Vernickeln kleiner Eisenteile.

Gegenstände der angegebenen Art scheuert man am schnellsten im Rollfass, das ungefähr 15—20 Umdrehungen per Minute macht. Zum Scheuern benutzt man gesiebten Sand, zum Polieren hingegen Lindenspäne mit Lederstückchen und feingepulvertem Wiener Kalk vermengt. Aller sandiger Staub, Risse in den Lederstückchen, welche etwa $1^{1}/_{2}$ cm im Durchmesser und möglichst abgerundet sein müssen, sind zu vermeiden. Sind die Waren zunderfrei, so genügt die trockene Scheuerung, werden sie indessen vorher gebeizt und ist die Oberfläche sehr rauh, so fügt man dem Sand Wasser bei. Die nasse Scheuerung ist, wenn irgend möglich, zu umgehen, da die Artikel sonst nach dem Scheuern getrocknet werden müssen, weil sie in die Poliertrommel vollkommen trocken kommen. Nachdem die Stücke in der Poliertrommel den genügenden Glanz erhalten haben, werden die Waren gut ausgesiebt, in lauem Wasser von anhaftendem Staub gereinigt und sonach durch ein Gemisch von aufgelöstem ungelöschten Kalk and rotem Weinstein gezogen und hierauf äusserst sorgfältig von allem anhaftenden Kalk durch Spülen in vielem reinem Wasser befreit. Man benutzt hierbei ein Steinzeugsieb, in das man die Waren legt und unter Durcheinanderschütteln erst durch das Kalkwasser und dann, wie angegeben, durch das Spülwasser zieht. Bei dem Entfetten und Abspülen ist die grösste Sorfalt nötig, die Waren dürfen keinesfalls mit der Hand angefasst werden und müssen stets in reinem, mit Weinstein oder pulverisierter Holzkohle versetztem Wasser aufbewahrt werden, da sie an der Luft leicht oxydieren. Aus dem Wasser bringt man die Waren in ein Nickelbad, bestehend aus 500 g schwefelsaurem Ammoniak und 10 l destilliertem Wasser. Die Waren reiht man an einen Kupferdraht so, dass zwischen jedes Stück eine Glasperle kommt, da sich die Artikel nicht berühren dürfen. Haben dieselben keine Oeffnungen, so macht man sich ein Kästchen aus feinen Messingdrahtgewaben, welches, um unsinnige Nickelabscheidung zu vermeiden, mit Asphaltlack lackiert wird. An zwei Seiten lötet man zwei Kupferdrähte, die zum Einhängen in das Bad bestimmt sind. Von den Lötstellen aus gehen einige Kupferdrähte auf den Boden des Kästchens, unter dem in horizontaler Richtung eine Nickelanode in 8 cm Abstand angebracht ist. Ueber dem Kästchen hält man eine Handanode und rührt mit einem Glasstabe die Plättchen herum. Die Vernickelung geht so rasch von statten, ist haltbar, schön, weiss und gleichmässig. Als Anoden verwendet man gegossene and gewalzte, von letzteren mehr wie von ersteren. Nachdem die Waren genügend gedeckt sind, nimmt man sie heraus, spült sie in lauem Wasser und trocknet in warmen Linden- oder Erlenspänen, wonach man die Artikel zur Vermeldung eines durchschlagenden Rostanflages zwei bis drei Stunden in einen Trockenofen stellt. Eine nachteilige Wirkung können Eisenteile auf das Nickelhad nur dann ausüben, wenn sie ohne Strom im Bade hängen. Es ist deshalb stets, wie auch bei allen anderen Bädern, vor dem Einhängen der Waren einzuschalten.

(Kraft und Licht, Düsseldorf.)

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Langbein, Dr. Georg. Handbuch der elektrolytischen galvanischen Metallniederschläge. Leipzig, 1903, Verlag von Julius Klinckhardt, Preis brosch. M. 7,50, gebunden M. 8,50.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes steht seit vielen Jahren inmitten der Metalltechnik, und man kann wohl behaupten, dass er den grössten Teil der in Deutschland befindlichen galvanischen Betriebe mit eingerichtet hat. Infolgedessen ist das Buch, was den praktischen Teil anbelangt, aus reichen und langjährigen Erfahrungen hervorgegangen, aus Erfahrungen, die sich in das kleinste Detail der behandelten Materie erstrecken, und dieser Umstand spricht allein schon genügend für den Wert desselben. Der theoretische Teil ist u. a. etwas zu breit geraten, doch soll dies kein Vorwurf sein, denn die theoretischen Erörterungen sind in so klarer und verständlicher Weise gegeben, wie wir sie selten jemals gesehen haben, so dass ihre Lektüre thatsächlich einen Genuss darhietet.

Perry, Dr. John, F. R. S. Höhere Analyse für Ingenieure. Autorisierte deutsche Bearbeitung von Prof. Dr. Robert Fricke and Oberlehrer Fritz Süchting. Mit 166 in den Text gedruckten Abbildungen, Leipzig und Berlin, 1902. Druck und Verlag von B. G. Teubner, Ladenpreis geh. M. 12,—.

Ebenso wie Sturm's Höhere Analysis das grundlegende Lehrbuch für alle technischen Schulen Frankreichs ist, ist es Perry's »The Calculus for Engineers« für diejenigen Englands. Der Verlag hat sich deshalb sicherlich ein Verdienst erworben, wenn er die Herausgabe einer deutschen Bearbeitung dieses vorzüglichen Werkes dem deutschen Ingenieur zugänglich machte. Wir zweifeln nicht, dass man in den Kreisen der deutschen Ingenieure, an welche sich dieses Buch zunächst wendet, den bei der Herausgabe einer deutschen Bearbeitung desselben massgebenden Gedanken sich nicht verschliessen wird, und in diesem Sinne machen wir unsere Leser auf das Erscheinen desselben aufmerksam.

Righi, Prof. Augusto. Professor an der Universität Bologna und Dessau, **Bernhard,** Privatdozent an der Universität Bologna. **Die Telegraphie ohne Draht.** Mit 259 eingedruckten Abbildungen, Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1903. Preis, geheftet M. 12,—, gebunden M. 13,—.

Die Veröffentlichungen über Telegraphie ohne Draht befinden sich verstreut in den verschiedenartigsten technischen und wissenschaftlichen Zeitschriften, und wenn es aus diesem Grunde schon für den Fachmann schwer ist, sich einen einigermassen erschöpfenden Ueberblick über dieselben zu verschaffen, so ist es für den Laien oft geradezu ein Ding der Unmöglichkeit. Jedes Werk, das die gesamten Erscheinungen und bisherigen Fortschritte auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie in zusammenfassender Weise behandelt, ist daher schon an und für sich mit Freuden zu begrüssen, um so mehr also ein Werk wie das vorliegende, das in selten vollständiger Weise und unter reichlicher Angabe und Berücksichtigung sowie kritischer Würdigung der gesamten, über den Gegenstand geschriebenen Litteratur die ganze Materie zusammenfasst. Um die letztere gleichzeitig einem weiteren Publikum verständlich zu machen, enthält der erste Teil des Buches eine gedrängte Uebersicht über die wichtigsten Sätze der Elektrizitätslehre, an die sich dann im zweiten Teile die systematische Beschreibung der Telegraphie ohne Draht und der damit bisher erzielten Erfolge anschliesst. Ganz besonders möchten wir hervorheben, dass auch die Patentlitteratur sehr vollständig ihre Berücksichtigung gefunden hat, so dass der Erfinder das Buch mit Vorteil für Neuanmeldungen u. s. w. wird benützen können. Die zahlreichen beigegebenen Abbildungen erleichtern das Verständnis, soweit dies bei der klaren Sprache und der Ausführlichkeit der Darstellung überhaupt noch nötig ist.

GESCHÄFTLICHES.

Wien. Henckel & Jordan, Kommanditgesellschaft zur Erzeugung von Kohlen für elektrische Zwecke. In die Gesellschaft sind 4 Kommanditisten eingetreten.

Elektrogravüre, Gesellschaft m. b. H., Leipzig. Das Stammkapital ist durch Beschluss der Gesellschafter auf vierhunderttausend Mark herabgesetzt worden.

Wien. Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft in Jajce, Generalrepräsentanz für Oesterreich. Gegenstand des Unternehmens ist die gewinnbringende Verwertung der Wasserkräfte in Bosnien und der Herzegovina durch Errichtung von entsprechenden Anlagen zur Fassung derselben, von Kraftstationen und Fernleitungen, Ausnützung der gewonnenen Kraft durch entgeltliche pachtweise Abgabe und durch Errichtung elektrochemischer und anderer Industrieen und Unternehmungen, der Handel und Transport von industriellen Produkten, sowie der hierzu erforderlichen Rohmaterialien. Das Grundkapital der Gesellschaft beträgt 1000000 Kronen.

Die **Dynamobürstenfabrik L. Boudreaux, Paris,** 8 Rue Hautefeuille, sendet uns einen Prospekt über ihren Dynamokohlenhalter »Supra«, über den »Sciences, Arts, Nature« folgendes schreiben:

Der neue Kohlenhalter »Supra« ist mit der grössten Sorgfalt in allen seinen einzelnen Bestandteilen ausstudiert worden und zeichnet sich ganz besonders durch seine grosse Einfachheit aus.

Der stählerne Hebel, der die Kohle trägt, besteht aus zwei unabhängigen Teilen, welche ineinander greifen. Der eine, ist durch die Spannung seines gespaltenen Ringes fest auf dem Bürstenhalter-Bolzen befestigt. Der gabelförmige Teil spielt mittelst der zwei festen Ringe um diesen Bolzen. Am entgegengesetzten Ende dieser Vorrichtung übt eine Spirale durch ihre Spannung einen fortgesetzten Druck des Schleifkontakts aus und zwar senkrecht und in normaler Richtung.

Der Kohlenhalter, im engeren Sinne, besteht aus zwei Stücken, welche zusammen eine Klammer bilden, zwischen deren Backen der Kohlenblock fest eingespannt bleibt.

Durch diese Vorrichtung besteht zwischen dem Kohlenblock und dem Kollektor ein inniger Kontakt, welcher die Funkenbildung verhindert und bewirkt, dass der erzeugte Strom konstant bleibt und vollständig ausgenützt wird.

Die **Akkumulatorenwerke Zinnemann & Co. Berlin NW.,** Stendalerstrasse, senden uns ihren Prospekt über Akkumulatoren für Traktionszwecke, insbesondere für Automobilen, den wir der Beachtung unserer Leser empfehlen.

Die **Raaber Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, Wien,** teilt uns mit, dass dieselbe auch in Jungbunzlau eine Fabrik errichtet hat. Die Firma wird künftighin lauten: »Allgemeine Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft.« Das Zentralbureau befindet sich in Wien I., Bartensteingasse No. 8. In Budapest wird gleichzeitig ein Ingenieurbureau VI Podmaniczky utcza 29, errichtet.

PATENT - ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 c. M. 22 242. Elektromagnetische Kontaktvorrichtung. Dr. Paul Meyer, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 f. G. 16917. Verfahren zur Herstellung von Glühlampenfäden aus reinem Iridium. Robert Jacob Gülcher, Charlottenburg, Schlüterstr. 26a.

Kl. 21 f. G. 17742. Verfahren zur Herstellung von Glühlampenfaden aus reinem Iridium. Zus. z. Anm. G. 16917. Robert Jacob Gülcher, Charlottenburg, Schlüterstr. 26a.

Kl. 21 f. G. 15927. Elektrische Bogenlampe mit einer indifferenten und einer verdampfbaren Elektrode. General Electric Company, New-York.

Erteilungen.

Kl. 12 l. 142713. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer leitenden Bodenplatte zirkulierendem Quecksilber. James Greenwood, London.

Kl. 21 b. 142714. Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden. Dr. Rudolf Guhl, Hagen i. W.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 b. 197746. Galvanisches Element mit luftdicht abgeschlossenem Gefäss und voneinander unabhängigen Elektroden. Société anonyme Le Carbone, Levallois-Perret b. Paris, mit Niederlage in Frankfurt a. M.

Kl. 26 c. 198089. Isolierkörper zur Aufnahme elektrischer Leitungen mit einem vermessingten Eisenmantel. Gebrüder Adt, Akt.-Ges., Ensheim.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. **Heft 4.** **Juli 1903.**

DIE ELEKTROCHEMIE AUF DEM V. INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU BERLIN, VOM 2.–8. JUNI 1903.

Auf dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie war die Sektion X »Elektrochemie und physikalische Chemie« in jeder Hinsicht gut vertreten. Sowohl die Anzahl der Teilnehmer, wie auch diejenige der angemeldeten und gehaltenen Vorträge konnte in jeder Hinsicht befriedigen. Fast alle Nationen hatten entweder Vortragende oder Hörer in diese Abteilung entsendet, und es kann zu ganz besonderer Genugthuung konstatiert werden, dass die hervorragendsten Vertreter der praktischen Elektrochemie persönlich zu dem Kongresse erschienen waren.

Bei der grossen Anzahl und bei der Bedeutung dieser Vertreter muss es eigentlich wundernehmen, dass die Kongressleitung die Elektrochemie mit der physikalischen Chemie zu einer einzigen Sektion verband. Das, was für manche Zeitschrift sich aus hier nicht zu erörternden Gründen als eine Notwendigkeit ergab, die Pflege zweier Wissenschaften, ist noch lange keine Notwendigkeit für die Elektrochemie. Dieselbe bildet einen hervorragenden Zweig der modernen Wissenschaft sowohl wie der Technik, einen Zweig, dem die grösste wirtschaftliche Bedeutung zukommt. Die elektrochemischen Anlagen der Welt sind zum teil so gross, dass sie sich den grössten Anlagen rein chemischer Natur wohl an die Seite zu stellen vermögen. Die Elektrochemie schafft heutzutage Werte von eminentester Bedeutung. Wissenschaftlich wie technisch stellt sie ein scharf begrenztes Gebiet dar. Zu welchem Zwecke ist es also nötig, sie immer und immer wieder, wenigstens in Deutschland, mit einem Zweige der Physik zu verquicken, dem heutzutage zwar eine hohe wissenschaftliche, aber vorerst doch immerhin hauptsächlich noch theoretische Bedeutung zukommt? Diese Verquickung ist um so unverständlicher, wenn man sich vor Augen hält, dass die Elektrochemie, wenn man sie schon nicht als selbständige Wissenschaft betrachten will, doch immerhin dann als ein Zweig **der Chemie** und nicht als ein solcher der Physik zu behandeln wäre, denn **chemische Wirkungen sind es, die der elektrische Strom hervorbringt.** Wenn man sich aber auf den Standpunkt stellen wollte, dass die Elektrochemie aus dem Grunde zur Physik gehöre, weil bei ihr die Dissociation, die Osmose, die Gesetze des Gleichgewichts, usw. usw. eine Rolle spielen, dann könnte man ebenso gut und mit gleichem Rechte auch die Chemie oder die Physiologie als einen Zweig der Physik betrachten, denn

auch auf diesen Gebieten finden wir die gleichen Verhältnisse und Erscheinungen.

Der Zusammenhang zwischen Elektrochemie und Physik ist also durchaus kein festerer, als der zwischen Chemie und Physik. Die elektrochemische Technik benutzt die Resultate physikalischer Erkenntnis keineswegs mehr, als die Chemie dies thut. Die praktischen Erfolge der Elektrochemie sind solche, dass sie ihr die Selbstständigkeit voll und ganz sichern. Es ist also gar nicht einzusehen, warum man — wie wir immer und immer wieder betonen, gerade in Deutschland — die Elektrochemie nicht selbständig behandeln will und sie mit der physikalischen Chemie zusammenwirft und warum man immer wieder den Anschein zu erwecken versucht, als ob die Hypothesen der modernen physikalischen Chemie einen wesentlichen Einfluss auf die Entwickelung der Elektrochemie ausgeübt hätten, und als ob die letztere dieser Hypothesen zu ihrer Weiterentwickelung bedürfe.

Speziell auf dem Kongress wurde es uns von seiten ausländischer Vertreter wiederholt bestätigt, dass man den Grund, warum dies in Deutschland so sei, absolut nicht einzusehen vermöge. Das ganze Ausland behandelt die Elektrochemie als einen selbstständigen Zweig und nur in Deutschland wird sie immer als ein Appendix der physikalischen Chemie hingestellt. Vielleicht hat man dies für nötig erachtet, weil nach dem geschmackvollen Ausspruche eines Vertreters der physikalischen Chemie »der Gaul der Elektrochemie sich nicht gerade in glänzendem Futterzustande befindet«. Abgesehen davon, dass wir die Richtigkeit dieser Ansicht durchaus bestreiten müssen, konnten wir bisher noch nicht bemerken, dass das Thun und Lassen der modernen physikalischen Chemiker diesem Gaul irgendwie auf die Beine geholfen hätte — im Gegenteil: wir können nur konstatieren, dass die Elektrochemie da, wo sie sich vollkommen frei und unabhängig von der physikalisch-chemischen Bevormundung entwickelt, nämlich im Auslande, — die hervorragendsten Erfolge aufzuweisen hat, Erfolge, denen wir in Deutschland leider recht wenig gegenüberstellen können, insbesondere, wenn wir die Thätigkeit der in der physikalischen Chemie ihr Heil erblickenden Elektrochemiker in Betracht ziehen.

Es wäre unrecht an unserer Wissenschaft, der Elektrochemie, gehandelt, wenn man diese Verhältnisse nicht einmal offen zur Sprache bringen wollte, und wir werden sie in einiger Zeit an der Hand reichen Materials eingehend und ausführlich beleuchten. Unser heutiges Thema ist die Besprechung des Kongresses, der wir die vorstehenden Ausführungen kurz vorausschicken zu müssen glaubten, damit bei künftiger Gelegenheit die Elektrochemie als das behandelt wird, was sie in der That ist: als ein selbständiger Zweig der Wissenschaft und Technik.

Auf dem Kongresse selbst waren die Vorträge über elektrochemische Themata und solche physikalisch-chemischer Natur bunt durcheinandergemengt, und der aufmerksame Beobachter konnte aus der Art und Weise der Aufnahme der einzelnen Vorträge, aus der Entwickelung der Diskussion, sowie aus der Persönlichkeit und Nationalität der Diskutierenden selbst recht interessante Schlüsse ziehen. Es sei noch vorausgeschickt, dass sich auch einige Vorträge rein physikalischer Natur, die ja zum Teil sehr interessant waren, die aber absolut nicht hierher gehörten, mit eingeschlichen hatten, — so dass man also — wenigstens was die Zusammensetzung des Programmes anbetrifft — doch einen Einfluss der Physik konstatieren konnte, wenn auch einen nicht gerade wünschenswerten.

Die Sitzungen wurden am 3. Juni, 3 Uhr nachmittags, mit einem Vortrag vom Professor Nernst-Göttingen eröffnet, der über »Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen« sprach. Dieser Vortrag war wissenschaftlich sehr hervorragend und es erregte besonders die Bestimmung des Molekulargewichts des Schwefels bei 2000° grosses Interesse; nichtsdestoweniger erschien uns die Behandlung eines derart rein physikalischen Themas in der Abteilung Elektrochemie und physikalische Chemie etwas deplaciert. Ueber den »Elektrischen Widerstandsofen«, über den Herr Dr. O. Fröhlich-Berlin vortrug, konnten die Hörer aus dem Vortrage wohl keine vollständige Klarheit gewinnen. Eine Anzahl weiterer sehr interessanter Vorträge musste leider ausfallen, so dass an diesem Tage nur noch Traube und Teichner mit dem Vortrag »Ein Versuch über die kritische Dichte« zu Worte kamen.

Der glänzendste Tag der Sektion X des Kongresses war der 4. Juni, an dem fast ausschliesslich Themate aus der elektrochemischen Praxis behandelt wurden. Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, jeden einzelnen Vortrag aufzuzählen, und wir geben deshalb nachstehend nur die Titel derjenigen wieder, die für Elektrochemiker besonderes Interesse darboten, und behalten uns vor, auf einzelne derselben noch referierend

zurückzukommen. Moissan sprach über Metallcarbide, ein Vortrag, dessen hauptsächlichsten Inhalt unsere Leser aus der Originalabhandlung dieses Autors im vorigen Hefte unserer Zeitschrift ersehen. Eine interessante Uebersicht alles dessen, was die wissenschaftliche und praktische Elektrochemie auf dem Gebiete der anorganischen Chemie geleistet hat, gaben Foerster und Brandeis. Marie sprach über die elektrolytische Reduktion von gesättigten und ungesättigten Säuren. Lebeau-Paris über: »Sur les constituants des produits siliciés de l'électrométallurgie«. Von weiteren Vorträgen seien noch die folgenden angeführt: G. Gin, Paris: Fabrication de l'aluminium. Dr. H. Goldschmidt, Essen: Ueber Stahlerzeugung im elektrischen Ofen. Edward R. Taylor, Penn Yan: The manufacture of Bi-Sulphide of Carbon in the electric furnace. Professor Guntz, Nancy: Sur le préparation du Baryum. Professor Dr. W. Nernst, Göttingen: Ueber elektrochemische Maasseinheiten. Ch. Marie, Paris: Bericht der auf dem Pariser Kongress im Jahre 1900 ernannten Maasseinheiten-Kommission. Professor Dr. C. Zengelis, Athen: Ueber die chemischen Reaktionen bei den höchsten Temperaturen und ihre industrielle Anwendung. Privatdozent Dr. Max Bodenstein, Leipzig und Professor Dr. Guido Bodländer, Braunschweig: Chemische Kinetik der Kontaktschwefelsäure. Professor Dr. K. Elbs, Giessen und Dr. Max Buchner, Mannheim: Ueber die Bedeutung der Elektrolyse für die präparative organische Chemie. Dr. Graf Schwerin, Höchst: Ueber praktische Anwendung der elektrischen Endosmose. Mit Demonstrationen. Professor Dr. W. D. Bancroft, Ithaca, N. Y. und Professor Dr. A. A. Noyes, Boston, Mass. Outline of Researches in Physical Chemistry made in America since 1900. Professor Dr. W. D. Bancroft, Ithaca: Constant Voltage und constant Current separations. Direktor H. Nissenson, Stolberg und Privatdozent Dr. H. Daneel, Breslau: Die quantitative Trennung und Fällung von Metallen durch Elektrolyse. Dr. Werner von Bolton, Charlottenburg: Ueber das Leuchten der Ionen. Dr. H. Sackur, Berlin: Ueber Einrichtung von galvanischen Anstalten unter Vorführung eines neuen Apparates. Privatdozent Dr. W. Loeb, Bonn: Die Bedeutung des Kathodenmaterials bei der Reduktion des Nitrobenzols. Professor Charles Combes, Paris: Fabrication électrique de l'acier. M. P. Héroult, Paris: Fabrication électrolytique de la soude. B. Setlick, Prag: Ueber das Verkupfern und über galvanische Ueberzüge auf Aluminium und seinen Legierungen u. s. w. u. s. w.

Obschon sich in Berlin eine ziemliche Anzahl grösserer elektrochemischer Betriebe befindet, waren Exkursionen von Seiten der Sextion X in solche nicht vorgesehen worden.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet,*
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

(Fortsetzung.)

Der Borchers'sche Ofen.

Der Kathodenofen von Borchers (Fig. 68) erinnert an den bereits besprochenen Héroult'schen; er lässt sich auf die Elektrometallurgie des Aluminiums anwenden; ein Eisentiegel T mit Boden aus feuerfesten Ziegeln B ist im Innern mit einer Bekleidung aus Thonerde E oder aus einer schwer schmelzbaren Aluminiumverbindung versehen.

In der Bekleidung des Bodens ist eine Stahlplatte K angebracht, in die eine Kupferröhre R eingeschraubt ist; diese Röhre kann mit Wasser oder auf andere Weise abgekühlt werden.

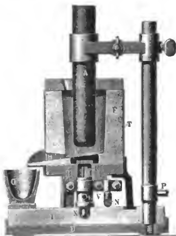


Fig. 68. Ofen Borchers.

Eine engere Ansatzröhre sorgt für Zufuhr von kaltem Wasser; das warme Wasser fliesst durch die Röhre *X* ab, die in das Rohr *R* bis nahe an sein oberes Ende eindringt.

Zu gleicher Zeit dienen die Rohre *R* und die Stahlplatte als Kathode bei Beginn der Operation. Der dicke Stab *A* dient als Anode.

Willson'scher Ofen.

Unter den zahlreichen von Willson konstruierten Ofenformen wollen wir hier zwei betrachten, die zur Klasse der Kathodenöfen gehören und im Jahre 1890 konstruiert worden sind.

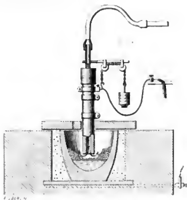


Fig. 69. Ofen Willson, 1. Type (1890).

Die erste Form wird durch eine Vorrichtung charakterisiert, deren Zweck es ist, die Abnutzung der Anode (Fig. 69) zu vermindern, die bei elektrischen Oefen mit Wärme und elektrolytischer Wirkung sehr bedeutend ist.

Zu diesem Zweck besteht die Anode aus einer Kohlenröhre, in deren Inneres ein Wasserstoffstrom geleitet wird oder auch ein solcher von Leuchtgas oder einem anderen Kohlenwasserstoff.

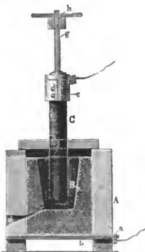


Fig. 70. Ofen Willson, 2. Type (1890).

Dieser Apparat hat besonders zur Herstellung von Aluminiumbronze mit Hülfe von Kupfer und Korund gedient; er ist nicht mit Abflussöffnung versehen und daher auch nicht als Ofen für kontinuierlichen Betrieb zu betrachten.

Die zweite, im selben Jahre konstruierte Form erinnert an den Héroult'schen Kathodenofen.

Ein Kohlentiegel *B* ist in einem Kasten aus Mauerwerk *A* angebracht (Fig. 70) und steht bei *a* durch die Metallplatte *b* in Verbindung mit dem Stromleiter; der andere Pol wird durch einen dicken Kohlenstab *C* dargestellt, der vermittelst der Klemme *c* an einer Schraube *g* hängt, die man mit Hülfe des Rades *h* hinauf- und herunterschieben kann.

Bullier'sche Oefen.

Bullier hat eine gewisse Anzahl von ganz besonders für die Darstellung von Calciumcarbid bestimmten Oefen konstruiert;

hier sollen die beiden Haupttypen beschrieben werden.

Der erste ist für ununterbrochenen Betrieb. Die Mauern bestehen aus feuerfesten Ziegeln (Fig. 71); die Sohle ist aus Metall oder aus Kohle; sie ist mit Gelenken versehen und wird vermittelst eines Gegengewichts und eines Verschlusses festgehalten, sie stellt den negativen Pol dar. Ein Kohlenstab bildet die positive Elektrode.

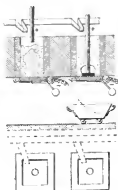


Fig. 71. Ofen Bullier, 1. Type (1894).

Im Laufe des Fortschreitens der Reaktion entsteht in der Umgegend der Kathode eine Höhlung, in der sich das geschmolzene Karbid absetzt; man hebt allmählich die positive Kohle in die Höhe, und die Karbidmasse nimmt ständig an Volumen zu.

Am Schlusse der Reaktion enthält der Ofen einen dicken Block Calciumkarbid, den man nach erfolgter Abkühlung entfernt.

Die zweite Form der Bullier'schen Oefen (Fig. 72) ist für kontinuierlichen Betrieb; dieselbe gehört zur Klasse der Kathodenöfen, von der wir weiter oben verschiedene Beschreibungen gegeben haben.

Dieser Ofen besteht aus einem Unterbau aus Ziegeln *A*, dessen Boden in der Mitte mit der festen Elektrode *E* aus komprimierter und kalzinierter Kohle versehen ist. In diesen Block reichen die Enden der Kabel *f* hinein, die dem einen Maschinenpole entsprechen. Der Bottich aus Mauerwerk *A* ist in einen Eisenblechkasten *B* eingehüllt.

Die Giessform *H* ist zur Aufnahme des geschmolzenen Karbids im Augenblick des Ausleerens bestimmt.

Im Mittelpunkt des Bottichs ist die bewegliche Elektrode *I* angebracht, deren Kopf *J* genau so zugeschnitten ist, dass der Elektrodenhalter hineinpasst.

Das Ganze ist mit einer Haube *U* bedeckt, die durch den Schornstein den Staub und Dampf in die Atmosphäre leitet.

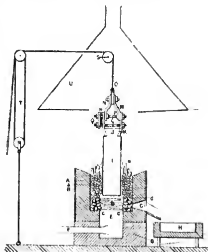


Fig. 72. Ofen Bullier (1896).

Einige Formen dieses Ofens können einen Strom von 2500 Amp. 40 Volt, d. h. 100 Kilowatt, benutzen. Diese Form wird augenblicklich in den Minen der Société des Carbures Métallique, die die Bullier-schen Patente verwertet, zur Anwendung gebracht.

Gin-Leleux'scher Ofen.

Fig. 73 stellt einen Längsschnitt, Fig. 74 einen Querschnitt dieses Ofens dar, der auch ein Kathodenofen für kontinuierlichen Betrieb ist.

Dieser Ofen funktioniert in der Weise, dass die zu behandelnden Substanzen — oder das Produkt — zum Glühen gebracht werden; die Bildung eines Bogens wird sorgfältig vermieden. Er enthält einerseits eine Vertikalelektrode, die hinauf- und hinuntergeschoben und beliebig reguliert werden kann, und andererseits eine Sohle besonderer Form, die auf einem Wagen ruht und mit Verbindungen versehen ist, derart, dass sie schnell eingeschaltet werden kann.

Die Arbeit des Ofens erfolgt einzig und allein infolge des Joule'schen Wärmeeffekts. Die gemengten Substanzen steigen zwischen die Elektrode und die Sohle hinab und bilden einen widerstandsfähigen Zwischenleiter. Der Durchgang des Stromes erhitzt

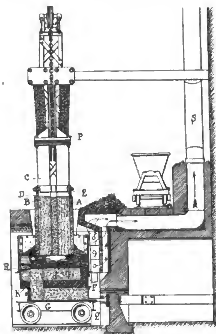


Fig. 73. Ofen Gin-Leleux, Längsschnitt.

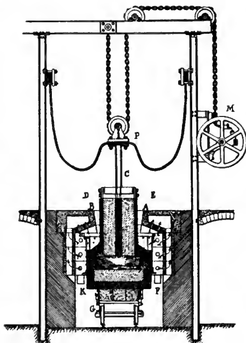


Fig. 74. Ofen Gin-Leleux, Querschnitt.

die Substanzen, und man erhält so die für die Reaktion erforderliche Temperatur.

Siemens und Halske'scher Ofen.

Seit drei bis vier Jahren verwendet man in Deutschland bei der Darstellung des Calciumkarbids einen Ofen besonderer, charakteristischer Form, der von Siemens & Halske konstruiert ist.

Die obere Elektrode (Fig. 75) *RR* ist röhrenförmig, und am unteren Teil ist zum Fortschaffen des Karbids ein Kanal angebracht.

Der Lichtbogen bildet sich zwischen dem unteren Teil der Röhrenelektrode und dem Kohlenboden des Tiegels. Die Substanzen *M* bilden eine den Bereich des Lichtbogens schützende Schicht, die das sich bei der Reduktion des Kalks durch Kohle bildende Kohlenoxyd zwingt, vor dem Verbrennen durch die Röhrenelektrode *RR* und die Blechröhre E, die daran angebracht ist, zu entweichen, so dass dasselbe erst an der Oeffnung *F* dieser Röhre sich entzünden kann.

Das gebildete Karbid fliesst in das Knie des Abflusskanals und bildet dort dicke Massen, die man nach dem Erkalten aus

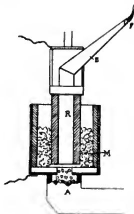


Fig. 75. Ofen Siemens & Halske.

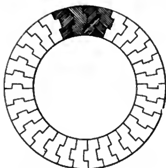


Fig. 76. Schnitt durch die Elektrode des Ofens Siemens & Halske.

dem Horizontalteile herausnimmt. Das Karbid wird also ununterbrochen gebildet, und der Ofen gehört der kontinuierlichen Form an. Wenn man bei diesem Ofen den Abflusskanal fortlässt und die Oeffnung des Tiegels schliesst, kann man das Karbid in Broten darstellen, und dann gehört der Ofen der Klasse der diskontinuierlichen Oefen an.

Der charakteristische Teil dieses Ofens ist seine Röhrenelektrode (Fig. 76). Dieselbe besteht aus einem Hohlzylinder von 1 Meter Höhe und 55 cm Durchmesser. Da es schwierig ist, Teile von derartigen Dimensionen aus einem Stücke herzustellen, so bestehen die Elektroden aus etwa 40 Einzelstücken, die in einander hineinpassen.

Der Ofen der Willson-Aluminium-Company.

Fig. 77 stellt einen der Willson'schen Oefen dar, der in Spray (Nordcarolina) von der die Patente verwertenden Gesellschaft angewandt worden ist. Dieser Ofen besteht

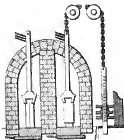


Fig. 77. Ofen der Willson-Aluminium-Company.

aus einem Bottich aus Mauerwerk, in dessen Wanden Feuerkanäle zur Beschickung sowie zum Ansammeln von Gasen und Staubteilen angebracht sind.

Der Boden dieses Bottichs besteht aus einem beweglichen Tiegel, der auf einem Wagen ruht und in dem das Schmelzen erfolgt; er ist an seinem Boden mit Kohlentafeln versehen und stellt die eine Elektrode dar.

Clarke'scher Ofen.

Der erste Clarke'sche Ofen wurde im Jahre 1895 erfunden und gleicht dem zur Darstellung von Eisenaluminium verwandten Cowles'schen Ofen. Die neueste Form besteht aus einer die eine Elektrode bildenden und sehr tief angebrachten Sohle. Sobald die verhältnismässig dünne Oxydschicht reduziert ist, hebt man die Seitenwände des Ofens mit Hilfe von Ziegeln in die Höhe, giebt eine neue Charge hinzu und schiebt allmählich die zweite Elektrode in die Höhe, die im Mittelpunkte angebracht ist.

King'scher Ofen.

Dieser von Morchead de Chalmont und King erfundene Apparat wird in den Willson'schen Werken zu Niagara angewandt. Er unterscheidet sich von dem Ofen der Spray'schen Werke nur durch Einzelheiten der Konstruktion.

Gearing'scher Ofen (1895).

Derselbe wurde in der Absicht vorgeschlagen, mit dem elektrischen Strom die Substanzen gleichförmiger anzugreifen und die

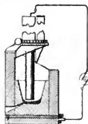


Fig. 78. Ofen Gearing.

Abnutzung der Kohlen zu regulieren; er sieht dem Kathodenofen Héroult's ähnlich und ist ausserdem (Fig. 78) mit einer Vorrichtung für die Positivkohle versehen, die dieser eine Rotationsbewegung um die Ofenachse ermöglicht, sowie mit einem Fülltrichter, der am Anodenhalter festsitzt und beständig die zu behandelnden Substanzen vor die Kohle schüttet.

Vincent'scher Ofen (1885).

Dieser sehr gut durchgearbeitete Ofen ist für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet. Die Elektroden (Fig 79) bestehen aus komprimierter Kohle von rechteckiger Form; ihr Abstand wird automatisch vermittelst eines Solenoids reguliert. Alles ist so eingerichtet, dass in den Apparat keine Luft zutritt. Die von der Reaktion herrührenden gasförmigen Produkte werden durch einen Schornstein entleert.

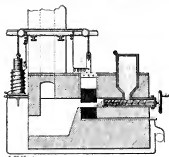


Fig. 79. Ofen Vincent (1895).

Regnoli'scher Ofen.

Dieser von Regnoli zusammen mit Loti, Pantaleoni und Barso erfundene Apparat beruht auf der Verwertung eines Teiles der durch die Verbrennung des Kohlenoxyds frei werdenden Wärme.

Pictet'scher Ofen.

Der Bogen ist am unteren Teile des Apparates angebracht; er geht zwischen den Enden zweier Horizontalkohlen über (Fig. 80). Das Gemisch von Kalk und Kohle wird am oberen Teile des Apparates eingeführt.

Nach oben zu bläst man vermittelst eines Esseisens Luft hinein, die einen Teil der Kohle des Gemenges verbrennt und nach Angabe des Erfinders die Masse auf die Temperatur 2000° bringen soll; etwas weiter unten ist ein Knallblasgebläse angebracht, das die Temperatur auf 2300—2400° bringen soll; endlich erreicht das Gemenge das Bereich des Lichtbogens, der zur Einleitung der Reaktion nur noch verhältnismässig minimale Wärmemenge zu liefern braucht. Der Pictet'sche Ofen ist daher ein Mischofen; sein Prinzip erinnert an das meines ersten Ofens derselben Art vom Jahre 1887 (s. vor. Heft).

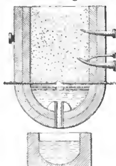


Fig. 80. Ofen Pictet.

Ducasse'scher Ofen.

Dieser Apparat wird wie der vorhergehende durch den Lichtbogen betrieben,

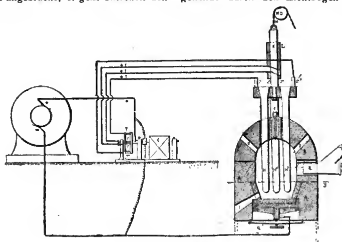


Fig. 81. Ofen Ducasse.

und wenn wir ihn doch in dieser Gruppe behalten wollen, so geschieht dies darum, damit er nicht von den anderen zur Darstellung von Karbid dienenden Apparaten getrennt wird. Das Gleiche gilt von den Memmo- und Bertolus'schen Oefen.

Der Erfinder hat den Gedanken gehabt, die elektrische Heizstelle über die ganze Oberfläche des Ofens zu verteilen, was mit Hilfe von rotierenden Lichtbögen geschieht, und zum Erhitzen der Rohstoffe die Wärme der freiwerdenden Gase zu verwenden.

Der Ofen besteht (Fig. 81) aus einem Zylinder *A* aus feuerfestem, isolierendem Material, der von einem zweiten Zylinder aus Blech umgeben ist und der nach dem Boden zu einen Tiegel *C* aus leitendem Material enthält, der unschmelzbar und fast unverbrennbar ist; einige Zentimeter oberhalb des Bodens ist ein Ausflussrohr *P* angebracht, durch das das Karbid abfliesst. Infolge dieser Vorrichtung dient das flüssige Karbid zugleich als Anode und als Schmelzherd.

(Fortsetzung folgt.)

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch*. (Fortsetzung.)

Nach dieser abermaligen Abschweifung von dem geraden Wege der historischen Entwickelung wenden wir uns wieder der Erzeugung des Ozons im Grossen zu. Diese wurde (1893/94) weiter gefördert durch die Konstruktion eines Ozonisators, bei welchem die Entladungen zwischen Glasröhren mit eingelegten elektrischen Leitungen erfolgt (D. R.-Pat. No. 74 430 Tindal). In diesem Apparat wird die Luft bezw. der Sauerstoff unter einer gewissen Pressung, mit welcher das Gas zwischen den Röhren hindurchstreicht, ozonisiert. Zu diesem Zwecke sind

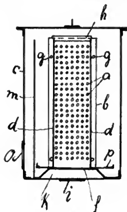


Fig. 82.

links und rechts von den Röhrchen a (vergl. Fig. 82 und Fig. 83) Glaswände dd aufgestellt, welche auf dem zum Eintritt der Luft dienenden siebartigen Boden f stehen und durch Glasröhren g an dem seitlichen Ausweichen, hingegen durch zwischen die oberen Enden geklemmte Holzstäbe h am Gegeneinanderfallen gehindert werden.

Die Luft, die nun durch die Bodenöffnung i des Apparates eintritt, sammelt sich zunächst in dem Raum k und steigt sodann,

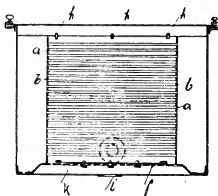


Fig. 83.

da sie unter künstlichem Druck steht, zwischen den Wänden dd nach oben, wobei, da sie seitlich nicht ausweichen kann, ein energisches Bestreichen der Röhrchen a stattfindet. Ist hierauf die Luft an der Decke des Behälters c angelangt, so steigt sie zwischen der Glaswand m und der Kastenwand herab und strömt durch die Oeffnung o ab. Jeder Teil der Luft kommt also mit

den Röhrchen a, welche aus der Zeichnung nicht ersichtliche Drähte enthalten, in innige Berührung, weil ein seitliches Vorbeistreichen der Luft nicht eintreten kann, vielmehr durch die Verengung ein die Reibung erhöhender Gegendruck ausgeübt wird, welcher sich noch dadurch erhöht, dass die ozonisierte Luft nicht oben, sondern unten austritt, und daher auch ein Gegendruck von oben erfolgt.

Da nicht immer gleich viel Röhrchen im Betrieb sind, so würde die Luft — bei Anwendung einer beschränkten Anzahl Röhrchen — an diesen vorbeistreichen, ohne der ozonisierenden Wirkung ausgesetzt worden zu sein, wenn nicht oberhalb des Siebbodens f zwei in seitlichen Führungen laufende Schieber p angeordnet wären, die durch Schrauben oder dergleichen in verschiedenen Stellungen festgehalten werden können. Wird also nur ein Teil der Röhrchen verwendet, so stellt man diese Schieber derart ein, dass nur ein der Grundfläche der gesamten Röhrenanordnung entsprechende Teil des Siebbodens unbedeckt bleibt. Die Glaswände dd werden ebenfalls entsprechend aufgestellt. Es wird sodann wiederum die gewünschte Wirkung eintreten.

Alle die vorbeschriebenen Apparate zur Erzeugung des Ozons arbeiten mit Hilfe dunkler, elektrischer Entladungen in der Weise, dass zwischen den Spitzen bezw. den Entladern ein Widerstand, sei es lediglich die zu ozonisierende Luft oder ein Dielektrikum (Glas), eingeschaltet ist, durch den bindurch die Entladungen stattfinden mussen. Auf diese Weise ist eine gewisse Sicherung der dunklen Entladungen und Verhinderung der Flammenbogenbildung zwischen den Entladern gegeben.

Um nun eine vollkommene Sicherung, d. h. eine Vermeidung jeder Flammenbogenbildung zu erzielen, schlugen Schneller und Wisse (1894/95) vor, zwischen die Stromquelle und die Entladerflächen einen Widerstand einzuschalten. Diese Einschaltung eines Widerstandes zwischen Stromquelle, z. B. Transformator (für hochgespannte Ströme)

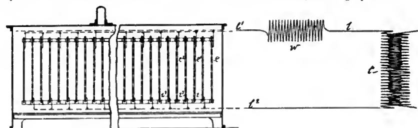


Fig. 84.

und entladende Flächen, wirkt als Regulator und siehert die Entstehung dunkler Entladungen dadurch, dass der Widerstand die hindurchgehende Strommenge beschränkt, sodass bei der vorhandenen Entfernung zwischen den beiden Entladerflächen eine Flammenbogenbildung nicht eintreten kann (D. R.-Pat. No. 80946, englisches Patent No. 5656 v. J. 1894). Hierbei wählt man für die Entladeflächen zweckmässig gelochte Platten, Siebe oder parallel oder kreuzweis zu einander stehende Drähte.

Obenstehende Abbildung (Fig. 84) veranschaulicht eine zur Durchführung des erläuterten Verfahrens geeignete Apparatenanlage. Von der Stromquelle t (einem geschlossenen Transformator) führt die Leitung l zu dem Widerstand w von 1,5 Magohm, der mithin bei 15000 Volt Spannung für sich allein nur 0,01 Ampère, also in Verbindung mit dem Widerstande des gewissen Entladungsflächenabstandes nur eine so geringe Stromstärke passieren lässt, dass an den Entladeflächen ein kontinuierlicher Flammenbogen nicht mehr auftreten kann. Von dem Widerstand w führt sodann die Leitung l_1 nach den Entladeflachen e, e_1, e_2 u. s. w., die aus durchlochtem Blech bestehen und in bestimmter Entfernung (etwa $1^1/_2$ cm) von den durchlochten Platten i, i_1, i_2 u. s. w. angeordnet sind, die ihrerseits durch die Leitung l^2 mit dem Transformator in Verbindung stehen. Anstelle des einzelnen Widerstandes können natürlich auch mehrere Widerstande und zwar zweckmässig auf die einzelnen Leitungen (l_1 und l_2) und die Entladeflächen (e, e_1 und i, i_1 u. s. w.) verteilt vorgesehen sein.

Dieses Verfahren der Widerstandseinschaltung zwischen Stromquelle und Entladeflächen hat dann durch Tindal noch insofern eine Verbesserung erfahren, als von ihm Widerstände zur Verwendung vorgeschlagen werden, die aus Flüssigkeiten gebildet werden,

welche gleichzeitig bei auftretender Funkenbildung durch Verdampfung eine Unterbrechung des Stromes veranlassen (D. R.-Pat. No. 83 299). Ausserdem zeigen die Flüssigkeitswiderstände eine Gleichmässigkeit, die den bis zu dieser Zeit verwendeten spezifischen Widerständen teilweise abging. Die Wahl der Höhe der zu verwendenden Flüssigkeitssäule ist abhängig von dem spezifischen Widerstande der Flüssigkeit selbst und ferner von dem zwischen Transformator und dem betreffenden Pole anzuordnenden Widerstande, der seinerseits zwecks Vermeidung der Funkenbildung und Erzeugung eines mehr oder weniger intensiven Durchladungsfeldes wiederum abhängig ist von der Entfernung der Pole und der anzuwendenden hohen Spannung. Neben der Höhe der Flüssigkeitssäule kann natürlich auch ihr Querschnitt allen diesen Beeinflussungsfaktoren und auch der den Widerstand und das zugehörige Entladungsfeld durchfliessenden Stromstärke angepasst werden.

Fast gleichzeitig mit diesem Verfahren zur Verbesserung der einzuschaltenden Widerstände gelangte ein anderer Vorschlag Tindal's zur Veröffentlichung, welcher darin besteht, in Apparaten, welche zur molekularen Veränderung von Gasen oder Gasgemischen mittels dunkler elektrischer Entladungen dienen und die eine Hintereinanderschaltung mehrerer Durchladungsabteilungen aufweisen, zwischen diesen Abteilungen Kühleinrichtungen für die durchstreichenden, in den vorher passierten Durchladungsabteilungen erwärmten molekularisch oder chemisch veränderten gasförmigen Stoffen anzuordnen (D. R.-Pat. No. 83 298, amerikanisches Patent No. 587 770, englisches Patent No. 23 297 v. J. 1894, schweizerisches Patent No. 9745). Es sollte auf diese Weise möglich sein, eine bestimmte Konzentration des Gases zu erzielen, die unabhängig ist von den individuellen Eigenschaften der Gasdurchladungsapparate selbst, welche hauptsächlich auf die Dichte des Durchladungsfeldes bezw. dessen Intensität zurückzuführen sind. Bis dahin war es nämlich noch nicht gelungen, bei gleichem Energieaufwande die Menge des zu erzeugenden Produktes in Einklang zu bringen mit der verlangten Konzentration.

Man hatte bis dahin noch nicht erreicht, mit gleichem Aufwande an Energie eine annähernd gleiche Menge des neu herzustellenden Produktes zu erzeugen, wenn man erhöhtere Konzentration verlangte. Wohl hatte man behufs Erzielung einer möglichst hohen Konzentration die bereits einmal den elektrischen Durchladungen ausgesetzten Gase einen zweiten oder dritten u. s. w. Durchladungsapparat durchströmen lassen, aber die Menge an erhaltenem Endprodukt war damit doch nicht verdoppelt, verdreifacht u. s. w. worden, vorausgesetzt, dass der Energieverbrauch der einzelnen Apparate gleich war. Ferner hatte man vergeblich versucht, durch Mässigung der Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases durch mehrere hintereinander angeordnete Apparate eine grössere Konzentration zu erzielen.

Da erkannte Tindal, dass die zu erreichende Konzentration des Gases (Ozons) einerseits von der Dauer der Durchladung, andererseits von der Intensität der Durchladungen, drittens von dem Wege, den das Gas in einem Felde von bestimmter Intensität zurücklegt, und endlich von der Temperatur, unter der die Durchladung erfolgt, abhängig ist. Auf diesen Beobachtungen gründete er sein Verfahren, das im Wesentlichen darin besteht, möglichst oft eine Temperaturerniedrigung des zu behandelnden Gases herbeizuführen und zwar jedesmal, bevor es in den zweiten und dritten Durchladungsapparat gelangt. Die Weglänge, die die Gase in den Durchladungsfeldern zurücklegen, darf hierbei selbstverständlich nicht zu gross gewählt werden.

Die im ersten Apparat den Durchladungen ausgesetzten Gase, die hierbei erwärmt worden sind, werden, bevor sie in den zweiten Apparat eintreten, abgekühlt. Die Konzentration steigert sich sodann in letzterem, vorausgesetzt, dass die individuellen Eigenschaften des Apparates dementsprechend sind. Nach Verlassen des zweiten Apparates werden die entströmenden Gase wieder gekühlt und treten dann in einen dritten Apparat ein u. s. w. Eine derartige Kühlung der Gase konnte in den früheren, mit dielektrischen Materialien ausgestatteten Apparaten, in denen die Pole gekühlt wurden, nicht erzielt werden.

Zur Ausübung des im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrens hat sich ein System als sehr geeignet erwiesen, bei dem zwischen je zwei Apparaten (Durchladungsabteilen) Kühlvorrichtungen vorgesehen sind, die direkt mit den angrenzenden Abteilungen verbunden sind.

Die Kühlung des zu ozonisierenden Gases nimmt sodann Pridham im wesentlichen durch Expansion des letzteren in dem Ozonisator nach vorheriger Kompression vor; sein Verfahren wird an der Hand der umstehenden Abbildung (Fig. 85) erläutert (englisches Patent No. 29966 v. J. 1896,

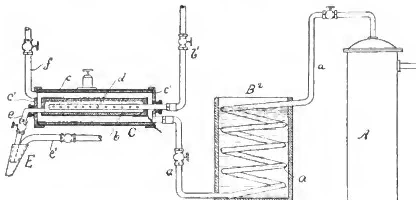


Fig. 85.

amerikanisches Patent No. 574341). In dem Behälter A befindet sich der in geeigneter Weise erzeugte Sauerstoff, der mittels Rohr a durch den Kühler B nach dem Ozonisator C geleitet wird. Während der Sauerstoff durch den Kühler strömt, wird er gleichzeitig komprimiert und gelangt sodann entweder in dem Ozonisator oder einer besonders hierfür vorgesehenen Kammer zur Expansion, wodurch die Temperatur des Gases wesentlich herabgesetzt wird. Der Generator C besteht bei diesem Verfahren aus einem Gefässe e aus dielektrischem Material, zweckmässig Glas, und zeigt die Gestalt einer Röhre, deren Enden mittels Deckeln c' verschlossen sind. Diese Deckel sind mit Oeffnungen versehen, durch welche geeignete Rohre hindurchgehen.

In dem Gehäuse c befindet sich sodann ein anderes, kleineres (metallisches) Gefäss oder eine Büchse b und in dieser eine aus einem mit Durchbohrungen bestehendeSprühvorrichtung d, die mittels Ventiles b_1 mit einem geeigneten Kühlwasserbehalter in Verbindung gesetzt werden kann. Mit dem Innern des Gefasses b steht ferner die Kammer eines geeigneten Ejektors E, mit dessen Hilfe das Innere von b ausgetrocknet und so der Ansammlung von Flüssigkeit, die durch die Sprühvorrichtung d eingeführt wird, vorgebeugt werden kann. Das ozonisierte Gas wird durch das Rohr f abgeführt. Die äusseren Oberflächen von b und c sind mit gepulverter Kohle, Bleistaub oder ähnlichem Material, das eine Aufrauhung oder Körnung der Oberfläche gestattet, überzogen und zeigen auf diese Weise eine Menge erhabener Stellen. Mit diesen Flächen sind nun die Enden der Sekundärspule eines Transformators verbunden, der an einer (Wechsel-) Stromquelle angeschlossen ist.

Die dunklen Entladungen, die zwischen den beiden Belegungen stattfinden, führen das in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen den Gefässen b und c strömende Gas in Ozon über. Letzteres wird während dieses Vorganges teils durch die in dem Gefäss b durch Versprühen der Kühlflüssigkeit, teils durch die infolge der Expansion entstandene Kälte auf der für die Ozonisation günstigsten Temperatur gehalten.

Aus dem Jahre 1895 ist sodann noch der Ozonerzeuger nachzuholen, den Marius Otto konstruierte (englisches Patent No. 748 v. J. 1895). Dieser besteht aus einem rechteckigen Gehäuse, das aus Holz oder einem anderen geeigneten Material hergestellt und an seiner Innenseite mit einem Lack oder Firniss überzogen ist, welcher es vor dem Angriff des Ozons schützt. Dieses Gehäuse ruht auf Füssen aus Isoliermaterial (Glas u. dergl.) und beherbergt in seinem Innern eine Anzahl parallel angeordneter Elemente, deren jedes aus zwei flachen Glasplatten mit einer dazwischen gelagerten Aluminium- oder dergl. Platte gebildet ist und an seinem unteren oder oberen Ende Oeffnungen besitzt. Zwischen den Elementen sind sodann noch dünne Streifen von Asbest gelagert, welche einem Entweichen von Gas zwischen den Elementen vorbeugen sollen. Die elektrischen Entladungen finden nun zwischen den nahe aneinander angeordneten Elementen statt und wirken auf das den Apparat im Zickzack durchströmende Gas (Luft) ozonisierend ein. Oberhalb der Element-

enden ist eine Cementschicht gelagert, sodass der ganze Apparat dicht abgeschlossen und das Gas nur durch die in den Elementen vorgesehenen Oeffnungen zirkulieren kann.

Der Apparat hat den Vorteil, dass das Gas nur mit Flächen in Berührung kommt, die von Ozon nicht angegriffen werden. Ausserdem soll eine intensive Ozonisierung der durch den Apparat geleiteten Gase gewährleistet sein.

Eine ähnliche Konstruktion zeigt der etwa ein Jahr später bekannt gewordene Ozonisator desselben Erfinders (englisches Patent No. 5195 v. J. 1896, schweizerisches Patent No. 12244).

Gleichfalls mit einer grösseren Anzahl von den Otto'schen gleichen Elementen arbeitete Yarnold, dessen Verfahren und Apparat den Gegenstand des englischen Patentes No. 24289 v. J. 1895 und des amerikanischen Patentes No. 580244 bildet.

Yarnold geht in der Weise vor, dass er die mit Hilfe eines Gebläses angesaugte Luft durch kaustisches Alkali oder ein anderes geeignetes Bad leitet, um sie von Verunreinigungen zu befreien, sie sodann trocknet und kühlt. Die gekühlte Luft strömt hierauf durch Leitungen, welche zwischen den Elementen eines Ozonisators gebildet werden. Diese Elemente sind, wie schon oben erwähnt, nach Art derjenigen Otto's zusammengesetzt, zeichnen sich jedoch vor jenen dadurch aus, dass sie dem dagegen strömenden Gase eine gewellte oder gerippte Oberfläche darbieten, sodass es in Wirbelung gerät, wodurch eine höhere Ausbeute an Ozon erzielt werden soll.

Der Anschauung, welche von allen denjenigen, die sich mit der Ozonerzeugung im Grossen beschäftigten, geteilt wurde, dass nämlich ein langes Verweilen der Luft (ev. noch unter Druck) in der Einflusszone der elektrischen Entladungen eine Steigerung der Ausbeute an Ozon zur Folge haben musse, trat Andreoli entgegen, indem er die Luft rasch durch den Ozonisator strömen liess. Nach seinen Beobachtungen wurde durch das lange Verweilen der zu ozonisierenden Luft zwischen den Elektroden eine Steigerung des Einflusses der Wärme hervorgerufen, welche gleichbedeutend mit der Wiederzersetzung einer entsprechenden Menge des erzeugten Produktes (Ozons) ist.

Ein rasches Durchströmen der Luft durch die Entladungszone des Ozonisierapparates erzielt er nun in der Weise, dass er einerseits die Elektroden als (durch dielektrische Zwischenmittel voneinander geschiedene) längliche Kästen von geringer Höhe gestaltet, zwischen denen die Luft gleichmässig in die Breite verteilt, auf dem natürlichen Wege von unten nach oben streicht und andererseits oberhalb der aus diesen niedrigen Elektroden zusammengesetzten Ozonisierungsbatterie der Luft eine Abströmungsöffnung dargeboten wird, die, der nicht ganz zu vermeidenden Erwärmung entsprechend, weiter ist, als die unten befindliche Eintrittsöffnung (D. R. P. No. 96058, englisches Patent No. 10372 v. J. 1896, amerikanisches Patent 577636). Die Luft kann sich also rasch bewegen und hat dabei eine Wärmezone von nur geringer Höhe zu durchmessen, infolgedessen der von der Kühlung hinterlassene Wärmerest nur einen sehr beschränkten zersetzenden Einfluss ausüben kann.

Der Apparat selbst ist leicht herzustellen und einfach zu gestalten. Er besteht aus einem in drei Kammern geteilten Kasten, in dessen mittlere Kammer D die Elektroden eingesetzt werden (vergl. Fig. 86 u. Fig. 87).

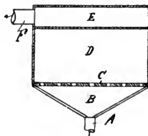
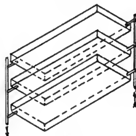


Fig. 86.


Fig. 87.

Letztere sind rechteckige, metallene Kästen von geringer Höhe, die, wie die Pfeile andeuten, von einem Kühlmittel durchströmt werden; hierbei münden die Elektroden gleichen Zeichens unten in eine gemeinsame

Zu- und oben in eine gemeinsame Ableitung. Die zu ozonisierende Luft strömt von unten durch die Oeffnung A zunächst in die trichterförmige Verteilungskammer B, welche durch die mit einer der Anzahl der Elektrodenzwischenräume entsprechenden Anzahl Längsschnitte versehene Platte C abgedeckt ist. Durch diese Längsschnitte wird die Luft gleichmässig zwischen die Elektroden verteilt, in dem diese so in der Kammer D angeordnet werden, dass ihre Zwischenräume die Fortsetzungen der Verteilungsschlitze bilden. Aus den Elektrodenzwischenräumen tritt die ozonisierte Luft oben in die mit weitem Abzug F versehene Entleerungskammer E.

Die Aufgabe, Ozon in einfacher Weise in jeder gewünschten Menge herzustellen, suchte weiter Verley durch Konstruktion eines Apparates zu lösen, der im wesentlichen aus einer polierten Metallplatte und einer auf der dieser Metallplatte abgekehrten Seite versilberter Glasplatte besteht, wobei beide Platten in der Weise über einander angeordnet sind, dass sie einen schmalen Zwischenraum zwischen sich lassen, in dem die Ozonisierung des zugeführten Gases erfolgt (englisches Patent No. 17228 v. J. 1896, schweizerisches Patent No. 13892). Als Kühlmittel sind hierbei von dem Erfinder Wasser, Luft und expandierende Gase vorgeschlagen worden.

Dieser Forscher verbesserte später das Verfahren der Ozonerzeugung mittels Wechselstrom in der aus folgendem ersichtlichen Weise: Bereits mehrfach waren Versuche darüber angestellt worden, wie sich die Ozonerzeugung mit steigender Wechselzahl der Wechselstrommaschinen verhält. So hatte Fröhlich festgestellt, dass die Ozonbildung bis zu einem gewissen Maximum der Wechselzahl zu-, dann aber wieder abnimmt. Ferner hatte Nernst die Wechselzahlen, welche etwa der Schwingungszahl des blauen Lichtes entsprechen, aus theoretischen Gründen als besonders wirksam erklärt, jedoch gleichzeitig Zweifel darüber ausgesprochen, ob ein auf dieser Theorie begründetes Verfahren ausführbar sein würde.

Auf dieser Erkenntnis, dass eine weit höhere Wechselzahl, als sie mit Maschinen jemals zu erreichen ist, für die Ozonisierung von Vorteil ist beruht nun die Erfindung Verleys, welcher Schwingungen höherer Frequenz durch die Anwendung eines zu dem Ozonisator parallel geschalteten Kondensators erzeugt (englisches Patent No. 1337 v. J. 1897, D. R. Pat. No. 108376). Bekanntlich tritt, nach Kirchhoff und Thomsen, bei Entladungen von Kondensatoren und gewissen Verhaltnissen zwischen Selbstinduktion und Kapazität, eine oscillatorische Bewegung der Elektrizität ein.

Es muss hier der Theorie Maxwells gedacht werden, gemäss welcher in den Ozonisatoren die Moleküle der Dielektrika Glas und Luft bezw. Sauerstoff infolge der Stromumkehrung der sogenannten dielektrischen Verschiebung unterliegen. Hierbei polarisieren sich die fest in ihrer Gleichgewichtslage gehaltenen Glasmoleküle bei jeder Stromumkehrung entgegengesetzt, während die leicht beweglichen Sauerstoffmoleküle eine thatsächliche Verschiebung im Sinne der Kraftlinien erfahren. Licht und Wärme wird erzeugt und die Sauerstoffmoleküle zerfallen durch ihren heftigen Zusammenprall bei jeder der äusserst schnellen Stromumkehrungen in ihre Atome, und diese treten dann zum Teil unter Bildung von O_3 zusammen. Dieser Vorgang findet unter Wärmebindung statt.

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Untersuchungen an Zellen, die auf der reciproken Wirkung der oxydierenden und reduzierenden Flüssigkeiten beruhen. — Gewöhnliche lösliche Körper. — Wirkung der Säuren auf die Basen. Von Berthelot.*) (L'Electrochimie. VII. 5.)

Die Entstehung der freien Säuren, die in den animalischen Sekreten enthalten sind, besonders im Magensaft, Urin, Muskelsaft, ist eine wohlbekannte Thatsache; aber die Bedingungen, die diesen Bildungen zu Grunde liegen, sind bis jetzt schlecht erklärt. Zweifellos spielt die chemische Wirkung des Sauerstoffs einerseits und diejenige des Wassers andrerseits in dieser Hinsicht eine wesentliche Rolle. Diese Ursachen erscheinen jedoch nicht als genügend, um sich über die plötzlichen örtlichen Erscheinungen aufzuklären, die in den Drüsengeweben beobachtet worden sind. Zweifellos werden die

*) Im Sinne des Referates im vorigen Heft S. 74 bringen wir nachstehend ein ausführliches Referat einer weiteren Arbeit Berthelots.

doppelten Zersetzungen der Salze gewisser komplexer Säuren, besonders der Phosphate, hervorgerufen, um einen Teil der Wirkungen, besonders bei den Harnsekreten, zu erklären: denn der wirkliche Prozess, der sich bei den physiologischen Erscheinungen in den Nieren und Magenwänden abspielt, ist uns unbekannt.

Indem ich mich auf den rein chemischen Standpunkt stelle, habe ich bei andern Untersuchungen versucht, die Art der Reaktionen, bei denen die Säure aus gewissen doppelten Zersetzungen entsteht, durch eine Anzahl methodischer Experimente, oder während eines ganzen Jahres fortgesetzt wurde, genauer zu erklären.

Indessen ist eine allgemeine Bedingung für die Bildung von Säuren in der Natur vorhanden, nämlich die Elektrolyse, die unter Umständen dazu treten kann. Diese Möglichkeit kann nicht bestritten werden, seitdem man das Vorhandensein gewisser elektrischer Ströme im menschlichen und tierischen Körper festgestellt hat; sie kann sogar noch unterstützt werden durch besondere Vorrichtungen, wie sie z. B. im Zitterrochen vorhanden sind, die heftige elektrische Entladungen abgeben und Akkumulatoren vergleichbar sind. Diese Erscheinung ist aber bis jetzt fast garnicht untersucht worden.

Im folgenden will ich eine Anzahl von synthetischen Versuchen auseinandersetzen, welche zeigen sollen, durch welche chemischen Reaktionen man durch Elektrolyse die Säuren, selbst die stärksten, wie Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, frei machen kann. Es sind dies Säuren, deren Vorhandensein in den Magensekreten und der Oberfläche der Organe gewisser Mollusken thatsächlich nachgewiesen ist.

Bekanntlich werden die Sekrete an den Wänden der Gewebe und in gewissen speziellen Zellengruppen erzeugt, die von einem ununterbrochen zirkulierenden Blutstrom durchflossen werden. Die chemischen Reaktionen, durch welche die Sekrete erzeugt werden, bestehen also zwischen dem Material der Organe und des Blutes, teils direkt, teils nach einer momentanen Trennung, die aus einer vorhergehenden Dialyse entspringt; dies ist speziell der Fall bei der Magen- und Harnsäure. Um von dieser Art Reaktionen eine Vorstellung zu bekommen, muss man bedenken, dass das Blut mineralische Salze, wie Chlornatrium enthält; ferner organische Salze, wie die Bikarbonate, welche aus einesteils sehr schwachen Säuren gebildet sind; unmittelbar oxydierbare Stoffe; schliesslich Sauerstoff in gelöstem und gebundenem Zustande.

Infolge der beständigen Zirkulation in den Gefässen geben die Blutkörperchen nach und nach diesen Sauerstoff an das Korperinnere ab, welchen sie in den Lungen der atmosphärischen Luft wieder entnehmen.

Sind diese Daten bekannt, so können die chemischen Reaktionen, welche die Elektrolysen in der Natur hervorrufen, nur die folgenden sein, welche die Konstitution der zur Wiedererzeugung derselben dienenden Zellenelemente erklären, und zwar:

Reziproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Losungen und die Reaktion einer Säure auf eine lösliche Natrium- oder Ammoniakbase, oder auf neutrale Salze dieser Basen, die teils von derselben Säure, teils von einer andern gebildet sind, und ferner die Reaktion einer Base auf die neutralen Salze der Base.

Ich habe die elektromotorischen Kräfte der Zellen, die auf diese Reaktionen sich gründen, erklärt und zugleich gezeigt, dass sie unter den gewöhnlichen Bedingungen, welche den in der Natur beobachteten vergleichbar sind, keine merkenswerte Elektrolyse abzugeben und imstande scheinen, die chemischen Wirkungen zu erzeugen, welche dort verwirklicht sind.

Ich bin so dazu geführt worden, bei den vorhergehenden Systemen die Assoziation der oxydierenden und reduzierenden Reaktionen zu studieren, die mit dem Leben und dem physiologischen Gleichgewicht der Organe vereinbar sind.

Ich habe als oxydierende neutrale Verbindung, welche in gewisser Beziehung dem Hämoglobin vergleichbar ist, das Wasserstoffsuperoxyd und als leicht oxydierbare Verbindung von der Ordnung derjenigen, welche in der Natur existieren, Glukose, Formol, Pyrogallussäure und in gewissen Fällen Ameisensäure angewendet.

Jedes Zellenelement, das derart aus der Zusammenwirkung einer eigentlichen Salz-Reaktion und einer Oxydations- oder Reduktionswirkung zusammengesetzt ist, kann als Resultante der Vereinigung zweier Elemente betrachtet werden, die auf zwei Ordnungen verschiedener Reaktionen begründet sind.

Diese Kombination kann Zellen von merkenswerter elektrolytischer Stärke ergeben, d. h. eine regelmässige und beständige merkliche Zersetzungen erzeugen, ähnlich der Abscheidung einer Drüse. Es dürfte hier der Ort sein, zu bemerken, dass die Oxydation, welche von dem elektrolytischen Sauerstoff hervorgerufen wird, für die Bestimmung der E. M. K. der Zelle und besonders für die Erzeugung einer beständigen Elektrolyse notwendig ist.

Dasselbe gilt jedoch nicht von dem von aussen stammenden Sauerstoff, wie demjenigen der Atmosphäre, da dieser auf die Pyrogallussäure z. B. nur dann einwirkt, wenn er vorher gelöst und durch Diffusion in die Nähe der negativen Elektrode gebracht wird, d. h. dass, wenn der ursprünglich geloste Sauerstoff, dessen Verhältnis bekanntlich gering ist, einmal aufgebraucht ist, derselbe sich auf Kosten der umgebenden Atmosphäre nur ausserordentlich langsam erneuert.

In thermochemischer Hinsicht, d. h. hinsichtlich der Reaktionen, welche die für die andauernde Elektrolyse der Zellen notwendige Energie liefern, ist die Pyrogallussäure ausserordentlich wirksam. Sie entwickelt thatsächlich 50—60 Cal. bei Absorption von 1 Atom Sauerstoff. Diese Reaktionen entsprechen denjenigen bei der totalen Verbrennung im menschlichen Körper.

Wo der Sauerstoff nicht frei ist, sondern schon gebunden, kann diese Wärmemenge je nach den Umständen vermindert oder vermehrt werden. Ersteres tritt ein, wenn der Sauerstoff im voraus mit dem Hämoglobin vereinigt ist, wobei 7,6 Cal. pro Atom entwickelt werden. Die Wärmemenge kann aber im Gegenteil auch vermehrt werden, unter Bedingungen, die denjenigen vergleichbar sind, wo der Sauerstoff durch das Wasserstoffsuperoxyd abgegeben wird; denn er entwickelt auf diese Weise 21 Cal. mehr als im freien Zustande, das macht 70—80 Cal. für Pyrogallussäure.

Diese Ziffern scheinen einer Zunahme der E. M. K. um 2 Volt ungefähr für freien Sauerstoff und um 3 Volt für Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd zu entsprechen. Es sind dies jedoch extreme Werte, da die Reaktionen der elektrolytischen Ketten, welche die E. M. K. bestimmen, nicht genau bekannt sind.

Nach meinen Messungen erniedrigt thatsächlich die Pyrogallussäure, wenn sie einer sauren (Schwefelsäure) oder Salz-Lösung (Natriumsulfat) binzugefügt wird, die E. M. K. um ungefähr 0,8 Volt, welche notwendig sein würde, um das angesäuerte Wasser oder das Natriumsulfat zu zersetzen: dieser Wert entspricht ungefähr 18 Cal.

Die Wärmemenge, welche durch die Oxydation der Pyrogallussäure bei äusserer Elektrolyse entsteht, würde also ein Drittel derjenigen betragen, die bei einer totalen Oxydation auftreten würde.

Diese selben Zahlen sind grösser als die Zunahme der E. M. K. eines Zellenelements; diese Zunahme erreicht nacb meinen Erfahrungen ein Maximum von 0,3 bis 0,4 Volt, welche 8 bis 10 Cal. entsprechen würde.

Die Zunahme, welche von dem augenblicklichen Einwirken der Pyrogallussäure (am negativen Pol) und des Wasserstoffsuperoxydes (am positiven Pol) an zu beobachten ist, hat 0,5 Volt nicht überschritten, was 12 Cal. ungefähr entsprechen würde.

Die oxydierenden und die oxydierbaren Körper können, um Zellenelemente zu bilden, einander direkt entgegengesetzt sein. Infolge der geringen elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen der vorhergehenden Verbindungen sind aber solche Elemente wenig praktisch. Ich habe daher zu folgenden Hilfsmitteln gegriffen:

1. Hinzufügung eines Agenses, um die Lösungen der vorhergehenden Körper leitungsfähig zu machen.

Wenn dieses Agens angewendet wird gemäss eines den Polen der Zelle identischen Verhältnisses, und wenn letztere mit einer einzigen oxydierbaren (oder oxydierenden) Lösung gefüllt ist, so ist klar, dass kein Strom entstehen kann. Der elektrische Strom kann aber bei einer in beiden Gefässen gleichen Flüssigkeit erzeugt werden, wenn man an einem Pole die oxydierbare Verbindung hinzufügt. Er wird besonders intensiv sein, wenn das zur Erzeugung der Leitungsfähigkeit dienende Agens eine auf den oxydierbaren Körper geeignete Wirkung ausübt: z. B. eine Natron-Lösung in beiden Gefässen und Formol aus einem Pole.

2. An zwei verschiedenen Polen setzt man einen oxydierenden Körper einem oxydierbaren Körper gegenüber. Beide Körper sind in einer leitenden Flüssigkeit gelöst, z. B. konzentrierte Schwefelsäure oder Chlornatriumlösung.

3. Das Agens, welches die Flüssigkeiten leitungsfähig macht, kann in beiden an dem Pole befindlichen Flüssigkeiten in ungleichem Verhältnisse angewandt werden: in diesem Falle erzeugt dasselbe aus sich selbst einen Strom. Unter dieser Bedingung kann der oxydierbare Körper an den einen oder den andern Pol gebracht werden, wodurch verschiedene E. M. K. erzeugt werden.

4. In diesem Falle kann man auch den an dem einen Pol befindlicben oxydierbaren Körper einem am andern Pol liegenden oxydierenden Körper gegenüberstellen.

5. Dies führt zu einer dritten und letzten Ordnung von allgemeineren Erscheinungen, d. h. zu den komplexen Reaktionen, die den Bedingungen im Körper der lebenden Wesen ziemlich ähnlich sind: zwei bestimmte Verbindungen von Salzen (Säure, Base oder Salz) sind an beiden Polen zugleich mit einem oxydierenden Körper an dem einen Pole vorhanden; oder es ist ein oxydierbarer Körper am andern Pole oder auch es sind ein oxydierender Körper an dem einen und ein oxydierbarer Körper am andern Pole vorbanden.

Ich habe experimentell Zellen, die unter jeden der eben unterschiedenen Bedingungen zusammengestellt sind, untersucht.

Versuche.

Die sauren Lösungen entsprachen der Konzentration eines Aequivalents $E = 5$ l; Wasserstoffsuperoxyd und Pyrogallussäure ($M = 5$ l) wurden jedem Gefässe hinzugefügt und zwar im Verhältnis $^1/_5$ des Volumens der leitenden Flüssigkeit.

Im folgenden führe ich die beobachteten Zahlen an:

1. Reines Wasser. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2, so rein wie möglich; inneres Gefäss (+ Pol) und Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ äusseres (— Pol): 0,15 Volt.

2. Konzentrierte Lösung von Chlornatrium. H_2O_2 allein im inneren oder äusseren Gefäss (+ Pol): 0,11 Volt. (2,5 Cal.)

Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ allein in einem der beiden Gefässe (— Pol): 0,25 Volt. (6 Cal.)

H_2O_2 im inneren Gefäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ im äusseren Gefäss (— Pol): 0,20 Volt. (4,7 Cal.)

Saure Losungen.

3. Konzentrierte Lösung von Chlorwasserstoffsäure. H_2O_2 allein im inneren oder äusseren Gefäss (+ Pol): 0,01 Volt; das andere

Gefäss ist der negative Pol. $C_6H_6O_3$ allein in einem der beiden Gefässe (— Pol); das andere Gefäss ist der + Pol.

Zur Kontrolle fügt man, bis die Spannung o ist, dem andern Gefässe Pyrogallussäure hinzu.

Ebenso H_2O_2 in beiden Gefässen.

Schliesslich H_2O_2 inneres Gefäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ äusseres Gefäss (— Pol): 0,24 Volt (5,7 Cal.).

Die Wirkung der Pyrogallussäure ist also überwiegend; die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd am andern Pole strebt jedoch darnach dieselbe zu vergrössern.

4. Konzentrierte Lösung von Schwefelsäure. H_2O_2 allein, inneres Gefäss (+ Pol) 0,12 Volt; $C_6H_6O_3$ allein, äusseres Gefäss (— Pol), 0,20 Volt (4,1 Cal.), H_2O_2 inneres Gefäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ äusseres Gefäss (— Pol): 0,21 Volt. (4,9 Cal.)

12 Elemente des letzteren Systems (2,5 Volt) haben keine im Voltmeter anerkennenswerte elektrolytische Wirkung hervorgerufen, selbst mit angesäuertem und mit Pyrogallussäure versetztem Wasser.

5. Konzentrierte Lösung von Milchsäure.

H_2O_2 allein, inneres Gefäss (+ Pol): 0,01 Volt; $C_6H_6O_3$ äusseres Gefäss allein (— Pol): 0,20 Volt. H_2O_2 inneres Gefäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ äusseres Gefäss (— Pol): 0,20 Volt, (4,7 Cal.)

Die Spannungen, die durch die Wirkung des oxydierenden und oxydierbaren Körpers entstehen, sind, wie man sieht, für die vorhergehenden Säuren wenig verschieden. Anders verhalten sich die leichter oxydierbaren Säuren.

6. Konzentrierte Lösung von Oxalsäure. H_2O_2, äusseres Gefäss allein: 0,02 Volt. $C_6H_6O_3$ inneres Gefäss allein: 0,045 Volt.

12 Elemente dieses Systems haben gleichfalls keine elektrolytische Wirkung hervorgerufen, selbst bei Hinzufügung von Pyrogallussäure.

7. Konzentrierte Lösung von Ameisensäure. Bei dieser Säure zeigt sich besonders die Polarisation; denn mehrere verschiedene Ursachen haben thatsächlich stets verschiedene Resultate ergeben:

{ $C_6H_6O_3$	innen:	0,40;	dann	H_2O_2	aussen:	0,27 (9,4 Cal. am Anfang, alsdann 6,4 Cal.)
{ H_2O_2	aussen:	0,03;	„	$C_6H_6O_3$	innen:	0,29.
{ $C_6H_3O_3$	aussen:	0,32;	„	H_2O_2	innen:	0,27
{ H_2O_2	innen:	0,07;	„	$C_6H_3O_3$	ausen:	0,26.

Im letzteren Falle scheint, dass die Resultate nicht dieselben sind, wie sie sein sollten, wenn man die negative Reihe der Wirkung verändert; d. h. je nachdem man zuerst Wasserstoffsuperoxyd in dem einen Gefäss hinzufügt, und alsdann Pyrogallussäure in dem andern oder umgekehrt. Diese Anomalie erklärt sich übrigens, wenn man voraussetzt, dass die Kette der Reaktionen in dem vollständigen System von der ersten durch das Anfangsagenz bestimmter Wirkung abhängt.

12 Elemente eines ähnlichen Systems haben bei der Zersetzung der konzentrierten Schwefelsäure selbst unter Hinzusetzung von Pyrogallussäure im Voltmeter keine merkenswerte elektrolytische Wirkung gezeitigt.

Aus den soeben aufgeführten Versuchen geht hervor, dass die sauren löslichen Körper zur Erzeugung einer wirksamen Elektrolyse nicht gut geeignet sind.

Lösliche alkalische Körper.

1. Konzentrierte Natron-Lösung. Die Anwendung des Natrons ($E = 5^1$), als gemeinsamer Lösungskörper in beiden Gefässen, hat deutlichere Resultate ergeben.

Man hat die Wirkung der Pyrogallussäure, des Formols und der Glukose untersucht.

H_2O_2 in einem Gefäss allein, 0,02 Volt, d. h. keine merkliche Reaktion.

$C_6H_6O_3$, Pyrogallussäure in einem Gefäss allein: 0,32 Volt (7,2 Cal.).

			Volt					Volt	Cal.
$C_6H_3O_3$,	inn.	Gef.:	0,015;	dann	H_2O_2,	äuss.	Gef.:	0,51	(12,0)
H_2O_2	äuss.	„	0,51;	„	$C_6H_6O_3$	inn.	„	0,53	(12,4)
{ $C_6H_6O_3$	„	„	0,33;	„	H_2O_2	„	„	0,66	(15,8)
{ H_2O_2	inn.	„	0,54;	„	$C_6H_5O_3$	äuss.	„	0,44	(10,4)

Elektrolytische Versuche:

$C_6H_6O_3$ allein an dem einen Pol.

12 Elemente dieses Systems (4 Volt) bestimmen die langsame Bildung der Gase im Voltmeter bei konzentrierter Schwefelsäure bei einem Druck von 0,03 m. Desgleichen trennen sie in einer Natrium-Sulfatlösung (Druck 0,76 m) die Säure und die Base.

An dem einen Pol sei $C_6H_6O_3$ und am andern H_2O_2: 0,28 Volt (6,6 Cal.).

12 Elemente dieses Systems (3,4 Volt) bestimmen das Auftreten der Gase in der konzentrierten Schwefelsäure des Voltmeters, selbst unter dem Druck von 0,76 m.

Bei dem niederen Druck von 0,03 m erfolgt diese Gasentwickelung rapid. Man bemerkt auch die Zersetzung der Na_2SO_4 in Säure und Base.

Formel (CH_2O) im inneren Gefäss allein: 0,48 Volt (11,7 Cal.). Das Natron, der gemeinsam gelöste Körper, ist in beiden Gefässen vorhanden.

6 Elemente dieses Systems (2,9) und sogar schon 4 Elemente (1,9 Volt) genügen zur Zersetzung der konzentrierten Schwefelsäure im Voltmeter, bei einem Druck von 0,76 m, ebenso wie zur Zersetzung Schwefelnatriums in Säure und Base.

Glukose ($C_6 H_6 O_3$) im inneren Gefäss: 0,05 Volt. In die äussere Zelle bringt man alsdann $H_2 O_2$; die Spannung fällt auf 0,005 Volt; Polarisation. R.

Die Geschichte und der augenblickliche Stand der elektrolytischen Läuterung des Nickels. Titus Ulke. (Elektrochem. Industry, vol. 1, No. 6, pp. 208—212, 1903.)

Der erste Versuch, Nickel auf elektrolytischem Wege aus seinen Legierungen und Erzen auszuscheiden und dabei diese Substanzen in mehr oder weniger kontinuierlichem Prozess zu lautern, wurde wohl durch Emil André im Jahre 1877 gemacht. Sein Verfahren wurde jedoch in Anbetracht seiner Mängel bald wieder aufgegeben. Zahlreiche andere Methoden sind seitdem vorgeschlagen und patentlich geschützt worden, so dass heutzutage in Deutschland, England, Canada und den Vereinigten Staaten umfangreiche Werke bestehen, in denen Nickel elektrolytisch geläutert wird. Da dieselben äusserst schwer zugänglich sind, so ist es eine dankenswerte Aufgabe, wenn Verfasser die wichtigsten so ausführlich beschreibt, wie die ihm zu Gebote stehenden Daten es gestatten.

I. Die Vivian'sche Fabrik.

Bei der Behandlung von kanadischen nickel-, kobalt- und kupferhaltigen Erzen nach dem »nassen« Verfahren wurden bei einem gewissen Stadium grosse Mengen Rückstände erhalten, die zu Anoden für elektrolytische Läuterung eingeschmolzen wurden. Diese Anodenplatten aus Nickelkupferlegierung wurden in mit Blei ausgekleideten Niederschlagströgen angebracht; dieselben enthielten eine angesäuerte Lösung von Kupfersulfat; als Kathoden dienten Kupferelektroden. Beim Durchgang des elektrischen Stromes wurde nur Kupfer niedergeschlagen, sodass die Lösung an Nickel angereichert und ärmer an Kupfer wurde, bis sie schliesslich herausgenommen und auf Gewinnung des Nickels speziell behandelt wurde.

Die in Swansea errichtete Anlage war auf die Behandlung von 10 Tonnen Kupfer und Nickel pro Woche eingerichtet, eine Leistung, die allerdings niemals erreicht wurde. Die Anoden enthielten etwa 60 % Cu und 40 % Ni. Die Elektroden waren in Vielfachserien angebracht, und 40 mit derartigen Elektrodensystemen versehene Tröge arbeiteten mit einer Stromdichte von 10 Amp. pro Quadratfuss, wozu noch 10 mit Bleianoden versehene und zur Entfernung der letzten Spuren Kupfer aus der Lösung bestimmte Tröge kamen.

Es stellten sich nun im Betriebe mancherlei Uebelstände heraus, die nur zum Teil sich beseitigen liessen; das Verfahren wurde daher im Jahre 1894 aufgegeben und die Fabrik geschlossen.

II. Die Balbach'sche elektrolytische Nickelraffinerie.

Diese grösste und erfolgreichste von allen bis jetzt errichteten elektrolytischen Nickelraffinerien hat ihr Verfahren stets eifersüchtig geheimgehalten, sodass die seither angestellten wissenschaftlichen Untersuchungen über die besten Bedingungen, unter denen ein derartiger Prozess einzuleiten ist, von anderer Seite und unabhängig von den hier gewonnenen Resultaten haben erfolgen müssen.

Verfasser hat sich davon überzeugt, dass Nickelkathoden aus dieser Fabrik ganz hervorragend rein und stark sind, was vor allem an der völligen Abwesenheit von Kohlenstoff, Silizium und Schwefel liegt, der das Fabrikat seine erhöhte Dehnbarkeit, Hämmerbarkeit und Zugkraft zu verdanken hat. Die einzige Verunreinigung war, ausser Kobalt, nur noch Eisen, und auch dieses nur bis zu 0,25 %, was doch in Anbetracht der engen elektrochemischen Verwandtschaft der beiden Elemente gewiss ein ausgezeichnetes Resultat ist.

Verfasser nimmt an, dass das in dieser Fabrik übliche Verfahren mit einem von Prof. Foerster vor drei Jahren veröffentlichten so ziemlich identisch war. Nach diesem Verfahren können feste Platten reinen Metalls in jeder beliebigen Dicke aus neutralen Sulfatlösungen niedergeschlagen werden, die auf etwa 50—60° C. erwärmt sind. Die Kathoden sowie die Anordnung des ganzen Apparates war wahrscheinlich der Kupferraffinerie der Gesellschaft entsprechend eingerichtet. Die Rohnickelanoden (mit etwa 94—97 % Ni) wurden von ihrem Nickeloxyd in einem Flammofen reduziert. Die Anodenabfälle und -rückstände vom elektrolytischen Prozess wurden in der Orlord'schen Fabrik wieder in Nickelanodenöfen gebracht und so lange elektrolytisch behandelt, bis sie so reich an wertvollen Metallen waren, dass besondere Läuterung und Ausscheidung in lohnender Weise vorgenommen werden konnte.

Augenblicklich ist dieses Verfahren jedoch bei der Balbach Smelting Co. nicht mehr in Gebrauch; Verfasser nimmt als teilweisen Grund hierfür die damit verbundene umfangreiche Bildung von Anodenabfällen an.

III. Die Cleveland'sche Nickel- und Kupferraffinerie.

Das hier angewandte, von Herrn D. H. Browne erfundene Verfahren besteht aus folgenden Einzeloperationen: Anoden aus Kupfernickellegierung und Kathoden aus reinem Kupfer werden in einer Lösung von Kupfernickelchloriden aufgehängt, die fortwährend durch Passieren eines mit dem zu behandelnden bessemerisierten Erz oder der Legierung angefüllten Turmes regeneriert wird, in Berührung mit Salzlösung und dem durch den Nickel-Niederschlagsprozess entwickelten Chlorgase. Wenn der Elektrolyt mit Nickel angereichert und das Kupfer fast vollständig an der Kupferkathode niedergeschlagen ist, wird der Rest an Kupfer wahrscheinlich mit Schwefelwasserstoff behandelt und entfernt, das Eisen mit Ammoniak angefüllt und abfiltriert und die zurückbleibende warme neutrale Nickelchloridlösung in Berührung mit Kohleanoden in einer mit Wasser verschlossenen Kammer und

reinen Nickelblechkathoden elektrolysiert. Das in der Anodenkammer entwickelte Chlor wird nach dem Regenerierturm befördert, wo es mit zum Auflösen von weiterem Nickel und Kupfer aus dem behandelten Material dient. Die Errichtung einer grösseren Fabrik nach obigem System soll in geeigneter Lage geplant sein.

IV. Die Hamilton'sche Nickelkupferraffinerie.

In dieser vor etwa drei Jahren in Hamilton, Ontario, gebauten Fabrik wird das Frasch'sche Verfahren zur Anwendung gebracht. Dieses besteht im wesentlichen aus der Elektrolyse einer Soolelösung, bei der in der Kathodenabteilung eines geteilten elektrolytischen Troges eine Lösung von Natronlauge und in der Anodenabteilung, in der der Nickelkupferrohstein untergebracht ist, Chlor gebildet wird, die Metalle in letzterem werden aufgeklärt und bilden Chloride.

Das in der so erhaltenen Lösung befindliche Kupfer wird durch elektrischen Niederschlag gewonnen; das Nickel wird vom Kobalt und Eisen und die zurückbleibenden Spuren von Kupfer als Nickel- und Ammoniumdoppelsalz getrennt, während die Alkalilauge aus der aus der Kathodenabteilung entnommenen Lösung als Nebenprodukt regeneriert wird.

Weder dieses noch das früher in der Hamilton'schen Fabrik angewandte Hoepfner'sche Verfahren hat sich bewährt, so dass der Betrieb jetzt eingestellt ist.

V. Die Papenburger Nickelkupferraffinerie.

Die der Allgemeinen Elektrometallurgischen Gesellschaft zu Papenburg an der Ems gehörende Anlage hat bis vor kurzem ein etwas modifiziertes Hoepfner'sches Verfahren angewandt, bei dem eine Chloridlösung benutzt wurde. Nach neueren Berichten hat die Gesellschaft jedoch diese Methode als unökonomisch aufgegeben und wird die Papenburger Fabrik augenblicklich umgebaut.

VI. Die Kupfer- und Nickelraffinerie zu Sault Ste. Marie.

Diese Raffinerie, deren Anlage seitens der amerikanischen Consolidated Lake Superior Co. geplant wird, soll für eine tägliche Produktion von 75 Tonnen Feinkupfer, 7,5 Tonnen Feinnickel, sowie für die Läuterung der in den zu behandelnden Substanzen enthaltenen Edelmetalle nach dem vom Verfasser vorgeschlagenen verbesserten Verfahren eingerichtet werden. Im besonderen sollen Anoden aus nickelhaltigem Rohkupfer (etwa 88 % Cu und 8,8 % Ni) verwandt werden. Verfasser empfiehlt die Anwendung von Thum'schen Elektrodenrahmen, die aus einem nichtleitenden Rahmen bestehen, welcher das zu läuternde, feingepulverte oder körnige nickelhaltige Material enthält; dieser Rahmen ist auf der dem positiven Leiter gegenüberliegenden Seite durch eine abnehmbare Nickelplatte oder ein eingefettetes Kupferblech geschlossen, auf der anderen Seite durch eine Scheidewand aus Musselin oder anderem geeignetem Material. Eine Anzahl solcher Rahmen wird im elektrolytischen Troge, dem Serienverfahren entsprechend, zusammengesetzt; der positive Strom wird dem als Anode dienenden zu läuternden Material des ersten Elements zugeführt, und der negative Strom aus der Kathodenplatte des letzten Elements entnommen, ohne dass irgend welche Zwischenleiter ausser den Elementen selbst dabei beteiligt wären. Oben an dem Rahmen ist eine Oeffnung angebracht, durch die das Anodenmaterial eingeführt wird. Nach dem vom Verfasser vorgeschlagenen Verfahren würde das Nickel nicht in kompaktem Zustande (nach vorhergehendem Schmelzen), wozu sehr hohe Temperaturen und daher bedeutend höherer Energieaufwand erforderlich wäre, sondern in körniger Form erhalten. Der Elektrolyt muss in jedem Falle durchaus neutral erhalten werden.

Schlussfolgerungen.

In den Verfahren für elektrolytischen Niederschlag von Nickel mit unlöslichen Anoden ist in neuerer Zeit kein wesentlicher Fortschritt erzielt worden. Wenn das Metall in grossem Massstabe vermittelst löslicher Anoden gewonnen wird, so wird der Elektrolyt beständig auf vorher bestimmter Konzentration und auf dem Neutralitätspunkt erhalten; von dieser Bedingung hängt in hohem Masse die Natur des Niederschlages und der kommerzielle Erfolg des Verfahrens ab. Wenn unlösliche Anoden beim Läutern von Nickel angewandt werden, so bleibt hingegen für jedes Aequivalent niedergeschlagenen Metalles im Elektrolyten ein Aequivalent freier Säure; infolgedessen kann der Nickelniederschlag verdorben werden, die chemischen und elektrischen Verhältnisse des Bades werden verändert, Polarisation tritt ein, und der Widerstand des Elektrolyten nimmt zu. Da daher Spannungsdifferenz und Energieaufwand entsprechend vergrössert werden müssen, können die Kosten des Verfahrens mit unlöslichen Anoden im Vergleich zu dem, bei welchem lösliche Anoden zur Anwendung kommen, so hoch werden, dass seine Anwendung sich geradezu verbietet.

A. G.

Experimentaluntersuchung gewisser Elektrodenwirkungen. — H. T. Barnes. (American Elektrician, XV, No. 5, p. 227, 1903.)

Verfasser weist darauf hin, dass bei elektrolytischen Versuchen zwei anscheinend identische Platinelektroden sich niemals gleichmässig verhalten; ähnlich ist es mit anderen Metallen. Der störende Faktor scheint die Luft zu sein, die in der Lösung aufgelöst ist; die Anwesenheit derselben scheint von grösserer Bedeutung zu sein, als selbst etwaige in den Elektroden aufgelöste Luft. Diese Annahme wird durch zahlreiche Versuchsthatsachen bekräftigt. A. G.

Elektrolytisches Niederschlagen von Metallen auf rotierende Kathoden. H. G. Zimmermann. (American Elektrician, XV, No. 5, pp. 229 bis 230, 1903.)

Das Ergebnis dieser vor der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft vorgetragenen

Arbeit geht dahin, dass bei Verwendung schnell rotierender Kathoden sich hohe Stromdichten zum Niederschlagen von Metallen benutzen lassen. Die kritische Stromdichte, bei der der Niederschlag Staubform annimmt, ist der Rotationsgeschwindigkeit annähernd proportional. Bei Nickelplattierung hat diese Methode ganz besonders grosse Vorteile, da es möglich ist, einen viel dickeren Ueberzug von Nickel zu erhalten, wenn die Kathode rotiert, als wenn sie stillsteht. Zink verhält sich ganz anders als Nickel. Auch bei Eisen, Blei, Antimon und Silber ist es möglich, durch Anwendung rotierender Kathoden die Stromdichte weiter zu treiben.

Bei der Diskussion äusserte C. Hering, dass lebhaftes Zirkulieren des Elektrolyten seines Erachtens denselben Effekt haben dürfte, wie Rotieren der Kathode. A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. — Hippolyte Georges Cassin in Paris. — D. R. P. No. 133351.

Nachdem die Stücke mittelst Benzin oder Terpentin entfettet sind, werden sie mit fein gemahlenem und mit Wasser angerührtem Bimsstein bearbeitet, in reinem, kaltem und laufendem Wasser gewaschen und hierauf in ein Bad von der Zusammensetzung 1 kg Kaliumcyanid auf 30 l Wasser getaucht. Nach einer nochmaligen Spülung in reinem, kaltem und laufendem Wasser erfolgt die weitere Behandlung auf die gewöhnliche Weise in einem entsprechenden Nickel-, Kupfer- etc. Bade.

Nach Verlassen des elektrolytischen Bades werden die Arbeitsstücke nochmals in kaltem Wasser gespült. Diese letzte Spülung ist von grosser Bedeutung, da sich sonst das Nickel, Kupfer etc. an manchen Stellen loslösen konnte, was bei der nötigen Vorsicht in Bezug auf die letzte Wasserspülung nicht der Fall ist.

Bürstenhalter für elektrische Maschinen. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 133388.

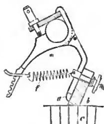


Fig. 88.

Um in beiden Umlaufsrichtungen des Stromwenders oder der Schleifringe geräuschlosen und feuerlosen Gang zu erzielen, ist die Kohle *b* oder der zur Stromabnahme dienende Schleifklotz nicht senkrecht, sondern unter einem spitzen Winkel gegen den Stromwender *c* gestellt. In dieser Lage wird der Schleifklotz *b* durch eine entsprechend angeordnete, feste, metallische Wand *a* und eine Zugfeder *f* gehalten. Die Kohle liegt in dem spitzen Winkelraum, gebildet durch Stromwender *c* und Metallwand *a*. Diese letztere soll gleichzeitig den Strom von dem Schleifklotz *b* ab- und den Sammelschienen zuführen. Die Feder *f* ist so angeordnet, dass sie die Kohle *b* gleichzeitig gegen die schiefe Wand *a* und gegen den Stromwender *c* presst.

Bei kleinen Unebenheiten des Stromwenders oder der Schleifringe wird die Kohle etwas an der Wand emporgeschoben. Die Reibung zwischen Schleifklotz *b* und Wand *a* wirkt hierbei als Dämpfung und verhindert, dass störende and zu Feuer und Geräusch Anlass gebende Schwingungen entstehen.

Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen. — A. Minet in Paris und Dr. A. Neuburger in Berlin. — D. R. P. No. 133495.

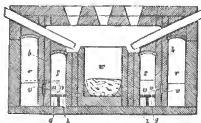


Fig. 89.

An den Längsseiten des eigentlichen elektrischen Ofens *w* sind je zwei Kammern *r* und *s* hinter einander angeordnet. Die Wandungen *b* der Kammern *s* sind mit Luftkanälen *v* versehen, deren Pfeifen *u* in die Kammern *s* abblasen, während heisse Gase (Gichtgase etc.) in diese Kammern *s* durch die Kanäle *g* oder *h* und die Düsen *o* eintreten. Die Vorwärmung der Beschickung lässt sich hierbei je nach dem erforderlichen Grade regeln. 1. Zwecks starker Vorwärmung dienen die dem Schacht zunächst gelegenen Kammern *s* zur Verbrennung der Gase, die beiden äusseren dagegen zur Einführung heisser Gase oder zur Abführung der verbrannten Gase, um Wärmeverluste durch Strahlung zu verhüten. 2. Bei Verwendung heisser brennbarer Abgase, z. B. Hochofengase, werden diese Gase zur Ausnutzung ihrer hoben Eigenwärme zunächst durch die äusseren Kammern geleitet und alsdann in den inneren Kammern verbrannt. 3. Zwecks geringer Vorwärmung der Beschickung erfolgt eine Verbrennung der Gase in den inneren Kammern überhaupt nicht.

Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 133759.

Die Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung besteht darin, dass in dem unteren Teile des Gasraumes dieser Apparate eine mit einem Signalstromkreis verbundene Stromschlussvorrichtung derart angeordnet ist, dass sie durch in diesem Raume sich ansammelnde Flüssigkeit unmittelbar oder mittelbar durch Aufweichen bezw. Leitendmachen eines den Stromschluss verhindernden Zwischengliedes geschlossen und dadurch die Signaleinrichtung in Thätigkeit versetzt wird.

ALLGEMEINES.

Anschluss des Deutschen Reichs an die Internationale Union zum Schutze des gewerblichen Eigentums. Aus den »Mitteilungen vom Verband deutscher Patentanwälte«, Berlin W, Carl Heymanns Verlag.

Am 20. März 1883 ist in Paris zwischen einer Anzahl Staaten eine Uebereinkunft zum Schutze des gewerblichen Eigentums getroffen worden (Union pour la protection de la propriété industrielle), die den Zweck verfolgt, den Angehörigen und Eingesessenen der betreffenden Staaten mit Bezug auf Erfindungspatente, gewerbliche Muster oder Modelle, Fabrik- oder Handelsmarken und Handelsnamen gewisse Vorrechte zu gewähren.

Die Bestimmungen jener Uebereinkunft sind durch eine Zusatzakte d. d. Brüssel, den 14. Dezember 1900 abgeändert worden, und der Reichstag hat in den Sitzungen vom 13. und 15. Mai 1901 den Beitritt des Deutschen Reiches beschlossen.

Ferner hat der Reichstag den durch die Union erforderlichen Abänderungen an dem Uebereinkommen zwischen dem Deutschen Reich einerseits und der Schweiz und Italien anderseits zugestimmt, und am 21. März 1903 ist dem Schweizer Bundesrat die Anzeige zugestellt worden, dass das Deutsche Reich der Internationalen Union mit Rechtswirkung vom 1. Mai d. Js. ab beitritt.

I. Unionstaaten.

Mitglieder der Union sind folgende Staaten: Belgien, Brasilien, Curaçao, Dänemark, Deutschland, San Domingo, Frankreich, Grossbritannien, Italien, Japan, Neuseeland, Niederlande, Niederländisch-Indien, Norwegen, Portugal, Queensland, Schweden, Schweiz, Serbien, Spanien, Surinam, Tunis und Vereinigte Staaten von Nordamerika. Von diesen Staaten haben San Domingo, Brasilien und Serbien die Brüsseler Beschlüsse noch nicht ratifiziert, sodass die nachstehenden Ausführungen zunächst nur für die übrigen genannten Staaten gelten. Die Niederlande und Serbien besitzen kein Patentgesetz.

II. Priorität.

Patente. Die Angehörigen oder Eingesessenen, die in irgend einem der vertragschliessenden Staaten vorschriftsmässig eine Patentanmeldung eingereicht haben, geniessen in den anderen Staaten ein Prioritätrecht von zwölf Monaten. Es ist jedoch zweifelhaft, ob ein solches Patent gegenüber denjenigen Personen wirksam ist, welche die Erfindung in dem Lande der Nachanmeldung während dieses Jahres gutgläubig in Benutzung genommen haben (Vorbenutzungsrecht).

Es ist zweifelhaft, ob die Priorität auch im Falle der Abweisung einer deutschen Anmeldung dennoch geltend gemacht werden kann. Will man sich also den Vorteil der Priorität in Zweifelsfällen unter allen Umständen sichern, dann ist eine rechtzeitige weitere Anmeldung in einem Unionstaat ohne Patentprüfung zu erwägen. Die Priorität gilt für die Erfindung, wie sie in der Erstanmeldung, nicht etwa wie sie verändert in dem auf die Anmeldung erteilten Patent dargestellt ist.

Muster. Bei Geschmackmustern gilt eine viermonatliche Prioritätfrist von dem Tage der Anmeldung ab.

Bei Gebrauchsmustern gilt in jedem Falle mindestens eine viermonatliche Prioritätfrist von dem Tage der Anmeldung ab. Ueber die Möglichkeit einer Inanspruchnahme einer zwölfmonatlichen Frist sind die Ansichten geteilt — sie ist ausgeschlossen für die Nachanmeldung in Italien —, sodass auch hier die gleichzeitige Anmeldung eines Patents in einem anderen Staat der Union in Frage kommen kann, wenn die zwölfmonatliche Frist unter allen Umständen in Anspruch genommen werden soll.

Warenzeichen. Die Prioritätfrist für die Anmeldung von Warenzeichen beträgt vier Monate von dem Tage der Anmeldung ab.

III. Ausübung und Einführung der Erfindung.

Zur Ausübung der Erfindung ist eine Minimalfrist von drei Jahren festgesetzt, welche in den meisten Staaten von dem Tage der dortigen Anmeldung läuft; die Nichtausübung der Erfindung kann unter Umständen entschuldigt werden. Es wird angenommen, dass solche Ausübungsfristen, welche am 1. Mai 1903 noch nicht abgelaufen sind, eine Verlängerung auf diese drei Jahre erfahren.

Die Einführung des patentierten Gegenstandes nach Frankreich aus einem Unionstaat zieht nicht mehr den Verfall des französischen Patents nach sich.

Die Einführung patentierter Gegenstände ist aber nicht als eine Ausübung der Erfindung in Frankreich anzusehen.

IV. Rechtskraft des Anschlusses.

Die Rechtswirkungen der Union treten für das Deutsche Reich am 1. Mai 1903 in Kraft.

Für jede Anmeldung, die am 1. Mai 1903 oder später in einem Unionstaat eingereicht wird, kann das Prioritätrecht in jedem anderen Staat für die entsprechende während der Prioritätfrist erfolgte Anmeldung geltend gemacht werden.

Für den Zeitpunkt und die Art der Geltendmachung der Priorität sind die Vorschriften in den einzelnen Staaten verschieden.

Anmeldungen, die vor dem 1. Mai 1903 bewirkt sind, begründen und geniessen in Deutschland kein Prioritätrecht.

V. Gebrauchsmuster und unlauterer Wettbewerb.

Mit dem Beitritt des Deutschen Reiches zur Union geniessen Angehörige oder Eingesessene der Unionstaaten in Deutschland Gebrauchsmusterschutz, mag ein Prioritätrecht in Anspruch genommen werden oder nicht.

Dasselbe gilt bezüglich des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbs vom 27. Mai 1896.

VI. Sonderverträge und Uebergangsbestimmung.

Das Deutsche Reich ist den weiteren im Innern der Union abgeschlossenen Sonderverträgen noch nicht beigetreten, nämlich:

1. dem Abkommen von Madrid vom 14. April 1891, betreffend die Internationale Eintragung von Fabrik- und Handelsmarken,
2. dem Abkommen von Madrid vom 14. April 1891, betreffend die Unterdrückung falscher Herkunftsbezeichnungen auf Waren.

Gleichzeitig mit dem Anschluss des Deutschen Reiches an die Internationale Union treten veränderte Abkommen zwischen dem Deutschen Reich einerseits und der Schweiz und Italien anderseits in Kraft.

Die Aenderungen betreffen insbesondere die Prioritätfristen, die sich vom 1. Mai 1903 an nach den Bestimmungen der Internationalen Union richten. Für diejenigen Erfindungen, Muster und Modelle, Fabrik- und Handelsmarken, die vor dem 1. Mai angemeldet worden sind, kann die Frist entweder nach den Unionbestimmungen oder nach den älteren, jetzt ausser Kraft tretenden Uebereinkommen berechnet werden, wie dies dem Anmelder günstiger ist.

Für die in Deutschland als Gebrauchsmuster, in Italien als Erfindung angemeldeten Gegenstände wird die Prioritätfrist, wenn die Anmeldung zuerst in Deutschland bewirkt ist, auf vier Monate, wenn dieselbe zuerst in Italien bewirkt ist, auf zwölf Monate bemessen.

Bezüglich der Ausübung bleiben die Bestimmungen der früheren Uebereinkommen in Kraft. Es gilt also in Italien bezw. in der Schweiz eine patentierte Erfindung für ausgeübt, wenn die Ausübung in Deutschland erfolgt ist und umgekehrt.

An den Elektrizitätspalast auf der Weltausstellung in St. Louis 1904 wird soeben die letzte Hand gelegt. Das Gebäude ist in seinem Aeusseren vollendet, von den Gerüsten befreit und präsentiert sich als eine der originellsten Bauten, die jemals auf einer Ausstellung aufgeführt wurden. Die Architekten Walker und Kimball wollten etwas ganz Besonderes auch in dem Aeusseren des Elektrizitätspalastes schaffen und haben sich von den landläufigen Kuppeln und Türmen, die man sonst zur Ausschmückung der Ausstellungsgebäude verwendet, losgesagt. An die Stelle dieser Kuppeln und Türme treten an die Ecken der Gebäude und rechts und links von den vier kolossalen Portalen Aufbauten auf dem Dach, welche sich in Form von gewaltigen Sockeln erheben und in der That die Träger von grossen Gruppen werden, welche allegorisch die Elektrizität und ihre Leistung, den Aufschwung der wissenschaftlichen und praktischen Elektrizität und die Verwendung derselben darstellen werden. Kraft, Schnelligkeit, Licht, Wärme sollen durch allegorische Gruppen personifiziert werden. An anderer Stelle werden die Statuen berühmter Elektriker, wie Volta, Ampère, Ohm, Faraday, Benjamin Franklin und Joseph Henry das Aeussere des Gebäudes schmücken. Im Innern des Elektrizitätspalastes befindet sich ein Hof, umgeben von einem Säulengang und architektonisch in dem Stil gehalten, den die Klöster in Südeuropa aufweisen. Der Hof wird nicht nur durch seine architektonische Schönheit die Besucher, wie man glaubt, in grossen Mengen anziehen, sondern auch, weil er einen kühlen, wohlthuenden und angenehmen Aufenthalt, einen Ort der Ruhe und Beschaulichkeit inmitten der riesigen Ausstellung bieten wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 f. L. 17 362. Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtkohlen mit Leuchtzusätzen. Dr. M. Lilienfeld, Berlin.

Kl. 21 g. R. 17 275. Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Selenzellen mit bifilar um den Träger gewickelten Metalldrähten. G. Wilh. Ruhmer, Berlin.

Kl. 12 h. S. 15 290. Verfahren zur Herstellung von Elektroden zu Akkumulatoren u. s. w. Société Anonyme des Anciens Etablissements Parvillée Frères & Co., Paris.

Kl. 40 a. L. 15 470. Verfahren der ununterbrochenen Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen. Dr. Gustav de Laval, Stockholm.

Kl. 21 c. H. 29 509. Elektrischer Widerstand mit pulverförmiger Widerstandsmasse. Robert Hopfelt, Berlin.

Kl. 12 h. C. 11 544. Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle. Hermann Cuénod und Charles Fournier gen. Mogin, Genf.

Erteilungen.

Kl. 12 i. 142 855. Kontaktapparat für die Schwefelsäureanhydriddarstellung. Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim.

Kl. 21 b. 142 829. Flüssigkeitsdichter Abschluss zwischen Erhitzungs- und Kühlflüssigkeit bei Thermosäulen. Anton Kreidler, Stuttgart.

Kl. 21 e. 142 870. Polprüfer. Heinrich Röder, Dresden.

Kl. 12 g. 143 197. Verfahren zur Darstellung von Aminbasen der fetten und aromatischen Reihe durch elektrolytische Reduktion. Dr. P. Knudsen, Bremen, Rheinstrasse.

Kl. 21 f. 143 200. Verfahren zur Herstellung regenerierbarer, bezw. sich während ihrer Brennzeit selbst regenerierender elektrischer Glühlampen. Dr. Fritz Blau und Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« Scharl & Co., Wien.

Kl. 21 f. 143 302. Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitend sind. Zus. z. Pat. 137 576. Elektrodon-Bogenlicht G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21 f. 143 303. Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitend sind. Zus. z. Pat. 137 576. Elektrodon-Bogenlicht G. m. b. H., Berlin.

Kl. 12 i. 143 347. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und perchloraten. Richard Threlfall, Birmingham, und George Edward Wilson, Park-Hall bei Kidderminster, Engl.

Gebrauchsmusteranmeldungen.

Kl. 21 b. 198 463. Thermoelement, dessen Stromerzeugende Teile zum Zweck der Selbstkühlung aus Drahtgewebe gebildet sind. Franz Dahlmayer, Stuttgart.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 5. August 1903.

CHEMISCHE REAKTIONEN
BEI EXTREM HOHEN TEMPERATUREN.

Von *Prof. C. Zenghelis.*

Es wurde versucht, sehr hohe Temperaturen zu erreichen, und zwar durch Verbrennung von Aluminium in Sauerstoff. Es ist bekanntlich durch den Goldschmidtsschen Prozess gelungen, durch mittelbare Verbrennung von Aluminium durch gebundenen Sauerstoff eine Temperatur von etwa 3000° zu erhalten. Durch die Verbrennung desselben in freien Sauerstoff müsste man eine viel höhere Temperatur erwarten. Die Theorie ergiebt für den ersteren Fall etwa 5117°, bei letzterem Falle 19062°. Zur Erreichung dieses Zweckes wurde Aluminiumpulver nach und nach in einen hocherhitzten hessischen Tiegel geschüttet, wobei es bei Durchleiten eines lebhaften Stromes von Sauerstoff zischend verbrannte. Die erreichte Temperatur lag wenigstens so hoch als beim elektrischen Bogenlicht, wie aus den erreichten Resultaten zu schliessen ist, welche kurz die folgenden waren:

Platin, Kalk, Magnesia schmolzen und verdampften sofort, wobei ein grosser Teil von Kalk und Magnesia sich zu Aluminat verband. Der Tiegel wurde nach der Verbrennung von einigen Gramm Aluminium an einer Stelle geschmolzen und schmolz zuletzt durch. Das unverbrannt gebliebene überschüssige Aluminium schmolz zu einer Kugel, welche überall eine Härte von $7^1/_2$—8 zeigte. Sauerstoff war dabei zum grossen Teil in Ozon verwandelt worden. Durch Verbrennung einer Mischung von Aluminium mit 15 % Graphitpulver oder Russ in Sauerstoff entstand Aluminiumcarbid. Ebenso wurde durch Ersetzen des Sauerstoffstromes, nach Erreichen einer extrem hohen Temperatur, durch einen Stickstoffstrom der Stickstoff mit Aluminium zu Nitrid verbunden. Es ist in solcher Weise gelungen 38,57 % des angewandten Aluminiums in Nitrid zu verwandeln.

Aluminium verbrennt bei Temperaturen von über 1000° sowohl in Kohlendioxyd wie in Kohlenoxyd heftig, wobei keine Spur von Kohle zurückbleibt, sondern die Verbrennung verläuft glatt unter Bildung von Aluminiumoxyd und -carbid. Aehnlich ist das Verhalten gegenüber N_2O und NO, welche bei dieser Temperatur mit Aluminium heftig reagieren, wobei Aluminiumnitrid und -oxyd entstehen.

ÜBER ZWEI ELEKTROCHEMISCHE WERKE AM NIAGARA.

Elektrische Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus der atmosphärischen Luft.

Seit langem ist bekannt, dass der Stickstoff der Luft unter der Einwirkung elektrischer Entladungen in geringen Mengen oxydiert werden kann. Die Bedeutung des Problemes, den Stickstoff aus der Luft in fester Form zu binden, ist denn auch keineswegs unterschätzt worden, obwohl bis jetzt die dahin zielenden Versuche als misslungen zu bezeichnen sind.

In einer Ansprache vor der British Association in Bristol im Jahre 1898 lenkte Sir William Crookes die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt von neuem auf dieses Problem, wobei er durchblicken liess, dass die Lösung möglicherweise in nicht allzuweiter Zukunft liege. Dass diese Ansicht nicht unzutreffend war, beweist die Anfang 1902 gegründete Gesellschaft: »The Atmospheric Products Co.« in Niagara-Falls, welche nichts Geringeres beabsichtigt, als Stickstoffverbindungen in grossem Massstabe aus der Luft herzustellen. Inwieweit die Lösung bis jetzt als gelungen zu betrachten ist, ist folgenden Ausführungen zu entnehmen, die nach der »Zeitschrift für Elektrotechnik«, Wien, zum Teil der im September 1902 gegründeten, trefflich redigierten Zeitschrift: »Electrochemical Industry« entlehnt sind. Von der Redaktion dieser Zeitschrift wurden uns auch die Originalphotographien der beistehenden Abbildungen in Fig. 90—93 freundlichst zur Verfügung gestellt.



Fig. 90. Laboratorien mit den Apparaten für die Vorversuche.

Die Vorversuche wurden in einem Laboratorium vorgenommen, das in Fig. 90 photographisch wiedergegeben ist. Seit rund 1 Jahr sind jedoch grössere, von der »Ampere Electrochemical Co.« gebaute Maschinen und Apparate im Betriebe. Als Generator dient eine 45 KW.-Maschine, die Gleichstrom von 8000 V. bei durchschnittlich 0,75 A. liefert, jedoch nötigenfalls mehrere Ampères bei rund 15000 V. zu geben imstande ist. Von diesem exotischen Exemplar einer Hochspannungsmaschine giebt Fig. 91 eine getreue Abbildung. Der negative Pol führt zu einer um eine senkrechte Achse drehbaren Walze, von welcher 6 in einer Ebene liegende Kontaktarme ausgehen. Diesen sechs mit Platin armierten Kontaktstücken (s. Fig. 92) entsprechen sechs andere im Kreise angeordnete Kontaktstücke, wobei die Entfernung so gewählt ist, dass die rotierenden Kontaktstücke den feststehenden zwar sehr nahe kommen, sie jedoch nicht berühren. An einem grossen Zylinder sind nun 23 derartige Kontaktsätze angebracht und das Ganze ist in einem geräumigen, gut verschlossenen trommelförmigen Kasten angebracht. Die an der Innenwand des Kastens befindlichen, feststehenden Kontaktstücke sind, jeder einzelne unter Zwischenschaltung einer Drosselspule, mit dem positiven Pol

in Verbindung. Die (23×6) Drosselspulen bezwecken, zu verhindern, dass die Ströme zu hohe Beträge erreichen. Bei einer ganzen Walzenumdrehung entstehen pro Kontaktsatz 36 Lichtbogen, und somit für die 23 Kontaktsätze und bei 500 Umdrehungen p. M. 414000 Lichtbogen, deren jeder einzelne etwa 0,005 A. zugeführt erhält. Bei der gebräuchlichen Spannung von 8000 V. werden die einzelnen Lichtbögen mehrere Zoll lang,

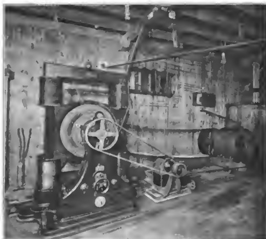


Fig. 91. Motor und 10000 Volt-Maschine mit Erregermaschine.

bevor sie zerreissen. Die Drehung der Walze mit den Kontakten wird durch einen direkt gekuppelten kleinen Elektromotor bewerkstelligt, der bei 500 Umdrehungen etwas über 1 PS., bei 1000 Umdrehungen rund 5 PS. beansprucht.

Durch den eben beschriebenen Apparat, den Fig. 93 mehr oder weniger deutlich erkennen lässt, wird nun atmosphärische Luft hindurchgetrieben, und zwar 19,5 m³ per Stunde. Nach dem Passieren des Apparates enthält die Luft 2½ bis 3% Stickstoffoxyde, sodass sich die Menge der in einer Stunde erzeugten Stickstoffoxyde zu etwa 640 g berechnet. Die Erfinder, die Herren Charles S. Bradley und B. R. Lovejoy geben an, dass auf ein amerik. Pfund (= 454 g) theoretischer HNO_3 7 elektrische Pferdestärkestunden kommen.

Die in den Apparat gelangende Luft wird vorerst sorgfältig getrocknet, um die Bildung von Säure, die die Metallteile natürlich in Kürze zerstören würde, zu verhüten. Das Innere des Apparates ist ausserdem durch eine Asphaltfirnisschicht geschützt und durch eingesetzte Glasfenster der Beobachtung von aussen zugänglich gemacht. Eine Mischung, die gleiche Volumteile von Sauerstoff und Stickstoff enthält, giebt eine erheblich bessere Ausbeute als gewöhnliche Luft, was einleuchtend ist, da die Luft be-

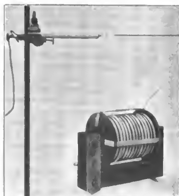


Fig. 92. Drosselspule mit Elektrodenpaar.

kanntlich auf 4 Volumteile Stickstoff nur 1 Volumteil Sauertoff enthält.

Mit abnehmender Stromstärke bei gleichbleibender Spannung steigt der Nutzeffekt,

bis der Lichtbogen endlich zu einem Funken zusammenschrumpft. Die Temperatur der Luft wird während des Prozesses auf etwa 80° C. gehalten. Die aus dem Apparat entweichenden Gase treten in ein eisernes Reservoir, wo sie noch weiter Gelegenheit haben, sich zu verbinden, und gelangen hernach in einen Scrubberturm, in welchem die Kondensation der Gase vor sich geht. Der Scrubber ist mit Koks gefüllt, über welchen langsam Wasser hinunterläuft, falls es sich um die Gewinnung von Säure oder Aetzlauge, falls es sich um die Gewinnung von Kali- oder Natronsalpeter handelt. Für Versuchszwecke ist besonders der letztere Modus sehr bequem, da die Neutralisation einer bestimmten Menge von Alkali sehr genaue Schlüsse hinsichtlich der erzielten Ausbeute an Stickstoffoxyd zu ziehen gestattet.

Ob die Gesellschaft bis jetzt pekuniäre Erfolge aufzuweisen hat, bezw. Salpetersäure und deren Salze bereits so billig herzustellen imstande ist, um mit chemischen Fabriken konkurrieren zu können, ist fraglich. Trotzdem scheinen die diesbezüglichen Aussichten gute zu sein, da die Gesellschaft zur Verwertung ihrer Patente eine 2000pferdige Wasserkraft erworben hat; nebenbei bemerkt, beträgt der Verbrauch an Salpetersäure allein in den Vereinigten Staaten Nord-Amerikas jährlich rund 100000 t, und desgleichen ist der Verbrauch künstlicher Düngemittel ein ganz enormer.



Fig. 93. Gefässtrommel, in welcher die Oxydation des Stickstoffs stattfindet; daneben ist der Scrubberturm sichtbar.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, dass Lord Kelvin anlässlich seiner Amerika-Reise im Sommer 1902 dem Werke der Atmospheric Products Co. einen Besuch abgestattet hat und sich über das Verfahren sehr anerkennend ausgesprochen haben soll.

Elektrolytische Bleigewinnung.

Unter dem Namen »The Electrical Lead Reduction Co.« hat sich im verflossenen Jahre eine Gesellschaft gebildet, deren Fabrik ebenfalls an den Niagara-Fällen liegt und welche im grossen aus Bleisulfid und Bleiglanz elektrolytischen Bleischwamm herstellt. Der Reduktionsprozess besteht in Kürze darin, dass zerkleinertes, reines Bleierz in einem Säurebad auf den Gefässboden geschichtet und zur Kathode gemacht wird, wobei der Schwefel bei Stromdurchgang als Wasserstoffsulfid entweicht. Als Zersetzungsgefässe dienen tellerförmige, bipolare Hartbleielektroden, von denen je 11 Stück aufeinandergeschichtet und gegenseitig isoliert werden. Die Erzbeschickung pro Gefäss beträgt 33 amerik. Pfund, die normale Betriebsstromstärke 33 A. und die Zellenspannung 2,9 V. Zur vollständigen Reduktion sind 5 Tage erforderlich, nach welcher Frist sich auf den Böden der Elektrodenteller 3—4zöllige Schichten von Bleischwamm gebildet haben. Als Generator dient eine Nebenschluss-Dynamo von 125 V.

Die entweichenden Gase werden vermittels Bleiröhren in Verbrennungskammern geleitet, wo, je nach der mehr oder weniger vollkommenen Verbrennung, ent-

weder Schwefelsäure oder Schwefel gewonnen wird. In einem Gefäss mit Rührvorrichtung wird sodann der Bleischwamm gewaschen und während des Waschprozesses werden Fremdstoffe von geringem spezifischen Gewicht, wie Quarz, Zinksulfid etc. weggeschwemmt. Nach einer weiteren Behandlung im Trockenofen ist das Produkt für die Verwendung von negativen Akkumulatorplatten fertig. Ein grosser Teil des derart hergestellten Bleies wird jedoch in Glätte verwandelt, welches einen leichten Absatz für Glas- und Gummifabriken findet.

Der Wirkungsgrad dieses elektrochemischen Prozesses ist ein guter zu uennen, da das elektrochemische Aequivalent des Bleies so hoch ist, dass zur Rednktion desselben ein vergleichsweise geringer Aufwand an elektrischer Arbeit nötig ist und das Endprodukt mechanisch fein verteiltes Blei darstellt, das mit Leichtigkeit in andere Verbindungen übergeführt werden kann.

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch.* (Schluss.)

Es muss also darnach gestrebt werden, die elektrische Energie möglichst wenig äussere, als Wärmeentwickelung kundgebende Arbeit, dagegen möglichst viel in Ozonerzeugung resultierende innere Arbeit leisten zu lassen.

Dieses Ziel wird nach Angabe Verley's nun in einer aus der untenstehenden Fig. 94 ersichtlichen Anordnung erreicht.

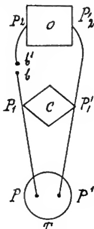


Fig. 94.

Ein Kondensator C ist parallel zu dem Ozonisator und zwar in der Weise geschaltet, dass der Draht, welcher die Polklemme P_1 mit der Polklemme P_2 des Ozonisators verbindet, durch eine Luftstrecke b b_1 unterbrochen ist. Hierdurch ergeben sich äusserst rapide Schwingungen, die, wie gezeigt, ausserordentlich vorteilhaft für die Bildung des Ozons sind. Ausserdem bietet die Anordnung den Vorteil, dass durch geeignete Wahl der Verhältnisse, d. i. Kapazität und Selbstinduktion erreicht wird, dass die Spannung am Ozonisator beträchtlich höher, ja sogar eine vielfache derjenigen am Transformator ist. Von dem in der englischen Patentschrift No. 5195 v. J. 1896 gemachten Vorschlage, Schwingungen höherer Frequenz zur Gewinnung von Ozon in einem Ozonisator zu benutzen, dessen Dimensiouen in bestimmter Grösse gewählt werden, unterscheidet sich das Verfahren Verley's durch die Anwendung eines besonderen Kondensators, welche nach Angabe des Erfinders erst gestattet, dass wirklich Ozon gewonnen wird.

Ein Ozonisator, in dem je nach der Stromstärke dunkle oder leuchtende Entladungen gebildet werden aber niemals ein Volta'scher Bogen entstehen kann, bildet sodann den Gegenstand des D. R. Pat. No. 93592. Dieser besteht aus einem Behälter, an dessen inneren Wandungen die eine Elektrode in Form einer Spirale anliegt, innerhalb welcher die andere Elektrode, die den Kern eines Elektromagneten bildet, zur Erzeugung von drehenden elektrischen Entladungen in axialer Richtung im Innern des Behälters, in den die zu behandelnden Gase eingeleitet werden, angeordnet ist. Die erzielte konstante Drehung der elektrischen Entladung bedingt, dass alle Moleküle der betreffenden Gase mit jenen elektrischen Entladungen in Berührung gebracht werden.

Gleichfalls die Bildung von Flammenbögen bezw. Funken suchte sodann Ortt zu vermeiden, dessen durch D. R. Pat. No. 99684 geschützte Erfindung darin besteht, einen Ozonisator in der Weise einzurichten, dass die eine Elektrode von einer Anzahl Messer gebildet wird, die ohne Zwischenschaltung eines festen Dielektrikums, einer glatten oder ebenen Platte, dem anderen Pole, gegenüberliegen. Hierdurch wird die Verminderung des Widerstandes und des schädlichen Raumes erzielt und gleichzeitig die Verwendung sehr hochgespannter Ströme ermöglicht, ohne dass die Bildung von Funken oder Lichtbögen zu befürchten ist. Während bereits die genannten Messer, die aus Stahl, Kupfer, Messing, Nickel oder irgend einem anderen Metall (Legierung) hergestellt werden können, das Abströmen des elektrischen Stromes erleichtern, erzielte der Erfinder noch eine weitere Steigerung dieser Eigenschaft der genannten Vorrichtung dadurch, dass er die messerartigen Entlader mit einem gezahnten Rande versah (D. R. Pat. No. 104747). Diese Zahnung der Entlader kann in der Weise gebildet werden, dass an geeigneten Trägern dicht nebeneinander Nadeln oder Stifte angeordnet werden.

Die gleiche Aufgabe wie Ortt hatte sich Otto gestellt. Auch er wollte die (bisher gebräuchlichen) dielektrischen Körper, wie Glas, Glimmer usw., deren Verwendung sehr oft die Ursache von Unfällen geworden war, vermeiden und zwar, ohne dass bei Benutzung von mittels Wechselapparaten und Transformatoren erzeugten hochgespannten Strömen die Gefahr der Bildung von Kurzschlüssen zu befürchten ist. Diesen Zweck erreichte er dadurch, dass er die Elektroden zur Hälfte oder mehr beweglich anordnete und ferner zu ihrer Herstellung Materialien verwendete, die volle Garantie für den Widerstand, die Solidität bieten, die man bei Apparaten für einen langen industriellen Gebrauch fordern muss. Die elektrische Entladung erfolgt bei den in dieser Weise konstruierten Apparaten direkt in die Luft oder in den Sauerstoff zwischen den die verschiedenen Spannungen übertragenden metallischen Teilen, ohne dass ein Dielektrikum dazwischen eingeschaltet ist. Durch die Beweglichkeit der Elektroden wirkt die jedesmalige Entladung nur sehr kurze Zeit auf die betreffende Gasmenge ein und wird so jede Erwärmung der letzteren bezw. die daraus resultierende Kurzschlussbildung vermieden (D. R. Pat. No. 96400, englisches Patent No. 11010 v. J. 1897, amerikanisches Patent No. 599455, schweizerisches Patent No. 15584). Eine auf den im Vorhergehenden erläuterten Prinzipien beruhende Konstruktion eines Ozonerzeugers stellt die untenstehende Figur 95 dar. Eine

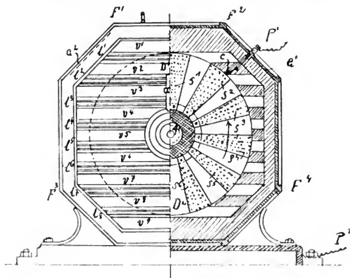


Fig. 95.

Metallscheibe D_1 D_2 kann innerhalb des Rahmens F_1 F_2 F_3 F_4 um eine Achse A_1 durch Vermittelung des Isolationsringes l rotieren. Diese Metallscheibe trägt eine Anzahl ebener und wellenförmiger oder mit Spitzen bezw. Metallbürsten S_1 S_2 S_3 u. s. w. besetzter Sektoren. Die Achse wird mit Hülfe einer Riemenscheibe in Drehung versetzt. Das Hineinsehen in den Apparat gestatten die beiden Glasplatten G_1 G_2, deren erstere in der Mitte durchbohrt ist und eine Metallstange trägt, die an dem einen Ende mit einer Metallbürste c, die den Strom zur Scheibe D_1 D_2 leitet, und an dem anderen Ende mit einer Drahtklammer P_1 versehen ist. In dieser ist ein Leiter (Draht) befestigt, der mit dem einen Pol eines Hochspannungstransformators verbunden ist, dessen anderer Pol dagegen mit dem Metallrahmen durch einen Leiter P_2 in Verbindung steht, der an einem der Fundamentbolzen des Apparates befestigt ist. Durch ein im unteren Teile des Gehäuses befindliches (aus der Zeichnung nicht ersichtliches) Rohr wird dem Apparat nun Luft oder Sauerstoff zugeführt, durch ein Sieb gleichmässig verteilt und durch das Rohr t_2 nach der Ozonisation abgeleitet. Ist der Apparat nun in Tätigkeit, d. h. rotiert die Scheibe D_1 D_2, so finden infolge der Ungleichheit der Entfernungen, welche die Sektoren S_1 S_2 S_3 u. s. w. von den Teilen l_1 l_2 l_3 und v_1 v_2 v_3 des Rahmens trennen, die Entladungen in kurzen Zeitzwischenräumen statt und zwar dauernd von einer Spitze der Sektoren zur anderen. In derartigen Apparaten sind diese Entfernungen die angenähertsten, d. h. die Entfernungen, welche die elektrische Entladung durchlaufen muss, wechseln mit der Spannung. Bei 18000 Volt soll z. B. die Entfernung 3 cm betragen. Die Apparate können aus Gusseisen, Holz, Blech, Porzellan u. dergl. hergestellt werden. Bei Verwendung eines an sich nicht leitenden Materiales ist jedoch die Entladungsstelle mit Metall zu bedecken. Ferner sind die zur Herstellung der Apparate benutzten Materialien gegen die Einwirkung des Ozons dadurch zu schützen, dass man sie mit einer Schicht eines nicht oxydierbaren Metalles (Platin, Gold) überzieht.

Etwa ein Jahr später änderte Otto die im vorhergehenden erläuterte Erfindung dahin ab, dass er nicht mehr die Elektroden, wohl aber zwischen ihnen Scheiben rotieren liess, die derart in Sektoren eingeteilt sind, dass bei ihrer Drehbewegung und jeweiligen Stellung abwechselnd Entladung stattfindet und unmöglich gemacht wird. (D. R. Pat. No. 106514, englisches Patent No. 6883 v. J. 1899, österreichisches Patent No. 915, schweizerisches Patent No. 19002.)

Es ist begreiflich, dass, wenn die ungleichnamigen Elektroden genügend von einander entfernt sind, unter normalen Verhältnissen eine Entladung ohne Erhitzung des die Elektrode umgebenden Fluidums nicht stattfinden kann. Dies soll jedoch durch Vermittelung einer die Elektrizität leitenden Scheibe ermöglicht werden. Es soll genügen, zwischen den also von einander entfernten Elektroden eine leitende Scheibe mit ausgesparten Sektoren anzubringen, um die Einleitungen und stufenweise aufeinander folgenden Unterbrechungen zu erzeugen. Andererseits sollen, wenn umgekehrt die ungleichnamigen Elektroden unter normalen Verhältnissen wenig von einander entfernt sind, so dass eine Entladung zwischen ihnen stattfinden kann, die Einleitungen und stufenweise auf einander folgenden Unterbrechungen durch die Drehbewegung einer zwischen diesen Elektroden angeordneten Isolierscheibe von angemessener Stärke mit ausgesparten Sektoren erzeugt werden können.

Des weiteren gab Otto eine Ausfuhrungsform dieser seiner Erfindung dahin an, dass die an einer horizontalen oder vertikalen Welle rotierende bewegliche Elektrode aus Scheiben mit je einem Ausschnitt gebildet ist, deren einzelne, mit scharfem Rand versehene Scheiben derart zu einander auf der Welle versetzt sind, dass durch die jedesmaligen Ausschnitte auf der ganzen Länge der Elektrode eine schraubenartige Rinne gebildet wird (D. R. Pat. No. 120688).

Des weiteren haben Abraham und Marmier einen Ozonerzeuger konstruiert, dessen Einrichtung es ermöglicht, das Gas in dem Ozonisator ganz gleichmässig dem Einfluss der Entladung zu unterwerfen und dabei die Erwärmung der Elektroden durch Kühlung desselben mittels eines ununterbrochenen Wasserstromes zu beseitigen, ohne die gegenseitige Isolation der Elektroden zu beeinträchtigen (D. R. Patent No. 102629). Dieser Apparat besteht aus in parallelen Ebenen zu einander angeordneten Elementen, die in folgender Ordnung auf einander folgen:

Elektrode — Zwischenraum — dielektrische Platte — Zwischenraum — Elektrode — Zwischenraum — dielektrische Platte u. s. w.

Die Kühlung der Elektroden wird durch einen Wasserstrom bewirkt, welcher die hohlen Elektroden durchfliesst.

Ferner haben sie die Anordnung getroffen, dass die Elektroden des Ozonisators mit den Polen eines Deflagrators in Verbindung stehen, zwischen welchen Entladungsfunken überspringen. Die an dem letzteren durch bekannte Mittel, z. B. einen zwischen die Elektroden des Deflagrators geblasenen Luftstrom, in die Form eines weissen leuchtenden Funkenstrahles gebrachte Entladung tritt bei einer genau bestimmten Potentialdifferenz ein und verursacht einen äusserst schnellen Spannungsabfall. Diese beiden Ursachen gestatten nach Angabe der Erfinder die Thätigkeit der Einrichtung genau zu regeln und so eine hohe Ausbeute zu erzielen. Auch kann parallel zum Entladungsstromkreis des Hauptozonerzeugers ein sekundärer Ozonisator eingeschaltet werden, um die Energie der Entladungsfunken teilweise zur Erzeugung von Ozon auszunutzen.

Das Problem einer zweckmässigen Kühlung der Elektroden in den Ozonisatoren während des Betriebes behaupteten Abraham und Marmier in der Weise gelöst zu haben, dass der Wasserzufluss zu den Elektroden periodisch unterbrochen wird, worauf das Wasser die beiden Elektrodenreihen ununterbrochen durchfliesst. Ferner wird der Wasserabfluss periodisch und abwechselnd mit dem Zufluss unterbrochen, um so eine starke und regelmässige Kühlung der Elektroden herbeizuführen und gleichzeitig ihre Isolation aufrecht zu erhalten (D. R. Pat. No. 106711, englisches Patent No. 20572 v. J. 1897).

Dass ferner Tindal an der Vervollkommnung der Ozondarstellung unaufhörlich weiter gearbeitet hatte, ergiebt sich daraus, dass ihm im Jahre 1899 ein neuer Ozonisator geschützt wurde (D. R. Pat. No. 103659, englisches Patent No. 24543 v. J. 1898, amerikanisches Patent No. 636868, österreichisches Patent No. 901 und schweizerisches Patent No. 19324), welcher die Herstellung von Ozon hoher Konzentration ohne Kühlung gestattet. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass das von Tindal im Jahre 1894/95 vorgeschlagene Verfahren, Ozon hoher Konzentration in der Weise darzustellen, dass man das zu ozonisierende Gas einer mehrmaligen Behandlung mit dunklen elektrischen Entladungen mit nach jedesmaligem Hindurchpassieren zwischen den Entladern erfolgender Abkühlung unterwirft, infolge dieser periodisch vorzunehmenden Rückkühlung der Gase unverhältnismässig teuer wurde. Da stellte Tindal durch weitere Versuche fest, dass ein wesentlich höherer Nutzeffekt erzielt werden kann, wenn man anstatt zu kühlen, darauf sieht, dass das zu ozonisierende Gas auf langem Wege ein möglichst gleichmässiges und dichtes Entladungsfeld durchströmt.

Auf dieser Erkenntnis beruht nun der im Folgenden beschriebene und durch Fig. 96 veranschaulichte Ozonisator. Der eine Entladungspol dieses Apparates wird aus einer halbzylinderförmigen Metallrinne, die an der Fläche, an der die Entladung stattfinden soll, schwach emailliert ist, gebildet. Dieser Halbzylinder wird durch eine Scheibe aus gut isolierendem Glas verschlossen, sodass ein Führungskanal für das zu ozonisierende Gas entsteht. Die Glasscheibe dient dabei gleichzeitig als Träger für den anderen aus einer verhältnismässig grossen Anzahl halbkreisförmiger Metallscheiben bestehenden Entladungspol. Diese Metallscheiben sind in einer Linie so an der Glasscheibe be-

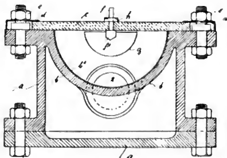


Fig. 96.

festigt, dass sie innerhalb des Gasführungskanales liegen und ihre Kanten konzentrisch zu der Fläche der Rinne verlaufen.

Dadurch, dass alle Punkte beider Entladungspole vollkommen gleichen Abstand von einander haben, wird ein vollkommen gleichmässiges Uebertreten des hochgespannten Stroms erzielt, ohne dass infolge des vollständigen Fehlens jeglicher vorspringenden Ecken und Kanten eine Flammenbogenbildung zu befürchten ist.

Infolgedessen können auch die nach Art des Patentes 80946 in die Hochspannungsleitung einzuschaltenden Widerstände sehr klein gewählt werden. Gewöhnlich genügt schon die auf die halbzylindrische Rinne aufgebrachte Emailleschicht. Letztere wird hauptsächlich deshalb auf der Rinne angebracht, um die kleinen Unebenheiten des Gusseisens, aus dem die Rinne besteht, auszugleichen und die kostspielige Bearbeitung

zur Glättung der inneren Rinnenfläche zu erübrigen.

Einen zweikammerigen, ebenfalls sehr gut wirkenden Ozonisator hat sodann Elworthy konstruiert, welcher eine Anzahl von Röhren aus dielektrischem Material enthält, welch letztere Seite an Seite in geringer Entfernung von einander angeordnet sind, und zwar in einer gemeinsamen Umschlusskammer, sodass Luft oder Sauerstoff in die Kammer nur durch diese Röhre hindurch eintreten kann (D. R. P. No. 120173, englisches Patent No. 12612 v. J. 1899, amerikanisches Patent No. 653078).

Die oberen Enden der Röhren öffnen sich nach einer oberen Kammer hin, die von der unteren durch eine horizontale Scheidewand luftdicht getrennt ist. Die Röhren erstrecken sich durch diese Scheidewand hindurch und sind in bezw. an ihr aufgehängt.

Innerhalb einer jeden der genannten Röhren ist eine Metallstange oder ein Metallrohr von geringerem Durchmesser, als der innere Durchmesser der betreffenden Röhre derart angeordnet, dass eine Berührung zwischen den beiden Teilen nicht stattfindet. Jedes Rohr ist in geringer Entfernung von einer Spirale aus Draht oder einem Metallgewebe (Kette) umgeben, die aber ebenfalls so angeordnet ist, dass zwischen ihr und dem Rohre eine Berührung nicht stattfindet. Die im

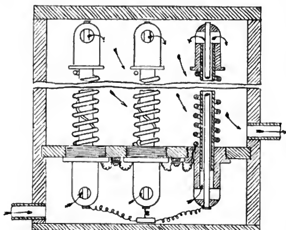


Fig. 97.

Innern der Röhren befindlichen Metallstangen sind mit der einen Klemme eines Stromkreises verbunden, der irgend einen geeigneten Elektrizitätserzeuger enthält, während die um die Rohre herumgelegten und unter sich ebenfalls verbundenen Spiralen an die andere Klemme des betreffenden Stromkreises angeschlossen sind.

Wird nun Luft oder Sauerstoff in die obere Kammer eingelassen, so strömt diese Luft oder der Sauerstoff dann durch die ringförmigen Räume zwischen den Metallstangen und den inneren Flächen der dielektrischen Röhren nach unten, wobei sie teilweise infolge der elektrischen Entladungen zwischen den Metallstangen und den inneren Flächen der Röhren ozonisiert wird. Unten strömt sodann die teilweise ozonisierte Luft aus den Röhren aus nach oben, wobei sie in die kleinen Räume zwischen den äusseren Flächen der dielektrischen Röhren und den sie umgebenden Spiralen eintritt. Hier sowie überall in den Räumen zwischen den Glasröhren und zwischen den Spiralen wird die Ozonisierung der Luft bis zu einem hohen Grade vervollkommnet. Fig. 97 zeigt den soeben beschriebenen Apparat.

Von den Vorschlägen, die weiterhin in den letzten zwei Jahren auf dem Gebiete der Ozonerzeugung gemacht wurden, seien zum Schluss noch die folgenden hervorgehoben:

So soll behufs möglichster Vermeidung von Wärmeentwicklung und Bildung von Stickstoffverbindungen die Ozonisierung von Luft in der Weise vorgenommen werden, dass man Glimmentladungen auf die Luft zur Einwirkung bringt. Um nun derartige Entladungen herbeizuführen, wird die elek

trische Energie im Zustande schwacher Spannung über eine grosse Oberfläche verteilt. Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass zu diesem Zwecke die günstigsten Arbeitsbedingungen dann vorhanden sind, wenn der Strom in der Primären des zur Ladung benutzten Transformators 0,7 bis 0,95 Watt pro 929 qcm Elektrode bezw. Dielektrikum hat, wobei ein Sekundärstrom von 3000 Volt pro 1/2 Kilowatt wirksam wird.

Ausgeführt wurde dieses Verfahren z. B. mittels Ozonisatoren, welche eine Oberfläche von 59 bis 60 qm (dicht mit Spitzen besetzt) aufwiesen, in Verbindung mit Transformatoren, deren Primärstrom 100 Volt und 5 Ampère = 500 Watt hat und in der Sekundären einen Strom von 3500 Volt bei 0,13 Ampère induziert.

Auf diese Weise wird einer schädlichen Erwärmung und der Bildung von Stickstoffverbindungen vorgebeugt und ausserdem die Gefahr des Springens der dielektrischen Glasscheiben verhindert (D. R. P. No. 120111).

Ferner ist eines einfachen Apparates zur Erzeugung von Ozon zu gedenken, welcher besonders dadurch von den bisher bekannten abweicht, dass die Elektroden in dem Gehäuse, durch welches das zu ozonisierende Gas strömt, nicht befestigt sind, vielmehr jeder Zeit daraus entfernt werden können (englisches Patent No. 5826 v. J. 1901). Zu diesem Zwecke besteht die eine Elektrode aus einem geeigneten Stabe, welcher mit Spitzen versehen ist, während die andere Elektrode durch eine Stange gebildet wird, auf welcher mittels isolierter Träger die erste Elektrode ruht. Dieses Arrangement der beiden Elektroden wird nun locker in eine zweckmässig horizontal angeordnete Röhre von genügendem Durchmesser oder in ein anderes geeignetes Gefäss eingesetzt.

Ferner wurde der Firma Siemens & Halske ein Verfahren und ein Apparat in Deutschland und Oesterreich geschützt, welche dazu dienen sollen, unter Verwendung eines Luftüberschusses hochprozentige Ozonmischungen herzustellen (D. R. P. 134929 und österreichisches Patent No. 8100). Damit soll dem Uebelstande der bisherigen Ozonverfahren, die mit einem grossen Luftstrom arbeiten — nämlich der geringen Ausbeute an Ozon im Verhältnis zu der zur Verarbeitung gelangenden Luftmenge — abgeholfen werden. Das neue Verfahren besteht darin, dass die Luft in einem geschlossenen Kreislaufe, ohne erst die Verbrauchsstelle zu berühren, des öfteren durch den Entladungsraum eines Ozonapparates geführt wird.

Ausgeführt wird dieses Verfahren in der aus der untenstehenden Fig. 98 ersichtlichen Apparaten-Anordnung. In dieser wird die Luft in einem Kreislauf durch den Ozonisierungsapparat hindurchgeführt, sodass stets ein zirkulierender grosser Luftüberschuss durch den Apparat geleitet wird und eine Anreicherung des Ozons stattfinden kann. Durch die Rohrleitung d wird die Luft dem Ozonisator b_1 zugeführt und durch e ozonisiert abgeleitet. Die ozonisierte Luft gelangt hierauf in den Ventilator bezw. Kompressors f, wird von diesem in die Leitung g gebracht, von der sie wieder nach der Rohrleitung d abströmt. Hierdurch entsteht ein vollkommener

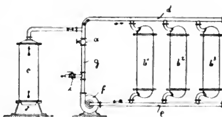


Fig. 98.

Kreislauf. Um letzteren nun unabhängig von dem Verbrauche des Ozons für die Benutzung desselben aufrecht zu erhalten, ist in die Leitung g ein Ventil a eingeschaltet. Durch die Stellung dieses Ventils und eines zwischen dem Ventil und dem Kompressor f eingeschalteten Hahnes i zur Entnahme von Ozon kann die Menge des letzteren geregelt werden. Bei der Leitung d ist ein Rohr h angebracht, welches in erstere mündet. Entsprechend der aus i erfolgten Entnahme des Ozons wird die fehlende Luft aus h selbstthätig angesaugt. Damit findet also ein ununterbrochener Ersatz der entnommenen Luft statt, sodass also der Kreislauf aufrecht erhalten wird. Die durch h angesaugte Luft wird vorher in dem Trockenapparat c getrocknet.

Es wird also bei dem soeben beschriebenen Verfahren das erste Mal der Kreislauf angewendet, wobei durch Anwendung eines einzigen Apparates im Gegensatz zu früher, da man zur Herstellung konzentrierter Ozonmischungen mehrere Apparate zur Anwendung brachte, an Anlagekosten gespart wird. Ausserdem wird zufolge der günstigeren Wirkungsweise des Apparates, die durch die hierbei zulässige grössere Luftgeschwindigkeit bedingt wird, an Betriebskosten gespart. Selbstverständlich kann man, wie aus der

Zeichnung ersichtlich, statt eines grossen auch mehrere kleinere, mit einander parallel geschaltete Ozonisatoren anordnen. Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens beruht in dem selbstthätigen Ersatz des entnommenen Ozons.

Zum Schluss sei endlich eine weitere Erfindung der zuletzt genannten Firma erwähnt, die einen Apparat zur Verhütung eines Niederschlages von Feuchtigkeit in Ozonapparaten betrifft (D. R. P. 123514). Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die ozonisiert werden soll, spielt bei den Ozonisatoren insofern eine wichtige Rolle, als bei tieferer Temperatur des Ozonapparates, als diejenige ist, bei welcher die Trocknung der zugeführten Luft stattfand, ein Niederschlag der Feuchtigkeit eintreten und ev. Kurzschluss herbeiführen kann. Da nun die Bildung des Niederschlages erst in den Apparaten selbst durch Eintreten des Kurzschlusses bemerkt werden kann, so sah man sich bisher genötigt, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft ständig durch Hygrometerablesungen zu kontrollieren. Der neue Apparat nun soll die Kontrolle des Annäherns des Taupunktes der den Ozonapparaten zugeführten Luft selbstthätig durchführen. Zu diesem Zwecke wird in dem Kontrollapparat eine Platte bezw. ein Körper aus nichtleitendem Material durch eine Wasserkühlung unter die Temperatur der den Ozonisatoren zugeführten Luft abgekühlt, sodass bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt der Luft diese Platte zuerst feucht wird, wodurch zwei mit der Platte verbundene Pole einer Stromquelle in Verbindung treten und dadurch ein Stromkreis mit eingeschalteter Alarmvorrichtung geschlossen und so ein hörbares Signal gegeben wird.

Die im Vorgehenden erläuterte stattliche Anzahl der Erfindungen, welche die Produkte der jahrelangen Forschungen und der dabei gemachten Erfahrungen auf dem Gebiete der Ozonerzeugung darstellen, lässt erkennen, wie eifrig an der Vervollkommnung dieses Zweiges der Technik gearbeitet worden ist. Die kommenden Jahre werden zeigen, ob die bei der ev. Neuerschliessung anderer als der bisher bekannten Verwendungsgebiete für das Ozon auftretenden Bestrebungen noch wesentliche Fortschritte in der Ozondarstellung zu bringen vermögen.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*, (Fortsetzung.)

Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

Memmo'scher Ofen.

Fast alle Oefen für Karbid funktionieren mit Wechselstrom. Der Memmo'sche Ofen benutzt Dreiphasenstrom; er verfügt an Stelle eines einzelnen über drei elektrische Bögen (Fig. 99), die so verteilt sind, dass die Strahlungssphäre grösser und gleichmässiger wird. Die Bögen können entweder in Dreieckform zwischen den drei Kohlen entstehen oder in Sternform zwischen den Kohlen und einer leitenden Platte, die als neutraler Punkt funktioniert und die man eventuell mit dem Neutralpunkt der Alternatoren verbinden kann.

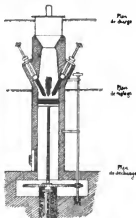


Fig. 99. Ofen Memmo.

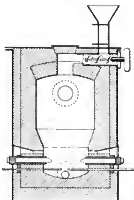
Bertolus'scher Ofen.

Dieser Apparat arbeitet gleichfalls mit Wechselstrom.

Thomas Parker'scher Ofen (1889).

Dieser Ofen war für elektrothermische Methoden ganz im allgemeinen bestimmt. Der Heizeffekt wird (Fig. 100) durch eine Elektrodenreihe erzielt, die nach unten zu gegenüber von einander angebracht sind.

Bei Beginn der Operation werden die Elektroden in Kontakt gebracht und die zu

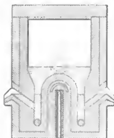

Fig. 100. Ofen Tomas Parker (1889).

behandelnden Substanzen in die Reaktionskammer eingebracht. Die Elektroden werden hierauf auseinander geschoben und in dem Masse, wie sie aufgebraucht werden, wieder einander genähert.

Laval'scher Ofen.

Dieser Apparat wird besonders für das Schmelzen von Metallen und die Elektrometallurgie des Eisens verwandt. Die Methode besteht darin, dass man die zum Schmelzen nötige Wärme erzeugt, indem man den Strom durch eine schwach leitende Schicht geschmolzenen Rohstoffes gehen lässt.

Es kommt Wechselstrom zur Verwendung, damit elektrolytische Erscheinungen vermieden werden. Je nachdem das darzustellende


Fig. 101. Ofen de Laval (1892).

Metall spezifisch schwerer oder leichter ist als das Bad, kommen zwei Anordnungen zur Verwendung.

Fig. 101 stellt den im ersten Falle angewandten Apparat dar. Der Unterraum des Ofens ist nach dem Boden zu durch eine Brücke aus feuerfestem Material eingeteilt. Die Elektroden nehmen den unteren Teil des Ofens ein, und der Stromkreis wird durch das Bad über den Feuerbock hin geschlossen. Das zu schmelzende Metall wird durch eine Oeffnung eingeführt, die im oberen Teil des Ofens angebracht ist, und fliesst durch die Abflusslöcher hinaus. Das überschüssige Bad fliesst durch einen Ueberlauf ab.

Dritte Gruppe. Der Sitz des Stromes ist ein Gas; Lichtbogen.

Diese Gruppe umfasst zwei Abteilungen, je nachdem der Lichtbogen mit der zu behandelnden Substanz in Berührung oder nicht in Berührung steht.

1. Abteilung. Der Lichtbogen steht mit dem behandelten Rohstoff nicht in Berührung.

In dem betreffenden Paragraphen haben wir mehrere Beispiele von Oefen gegeben, die zur ersten Abteilung der dritten Gruppe der elektrothermischen Methoden gehören, z. B. die Oefen: Siemens 2. Form (1880); Minet 6. Form (1891); Moissan (1892).

Wir wollen hier eine neue Form beschreiben, die zu dieser Klasse gehört und die von Neuburger und Minet erfunden ist; der Ofen ist kürzlich in Deutschland patentiert worden. Man kann ihn nennen: Ofen mit dreifacher Wärmeausnützung; er lässt sich auf die Metallurgie ebenso wie auf die Elektrometallurgie anwenden.

Neuburger-Minet'scher Ofen.

Dieser Ofen beruht auf der gleichzeitigen Ausnutzung dreier Wärmequellen: die brennenden oder nicht brennenden Hochofengase; die armen oder reichen brennenden Gase, die von Gaserzeugern oder Gasanstalten geliefert werden; die Elektrizität in der Form von die behandelten Stoffe durchfliessendem Strom oder in Form eines Lichtbogens.

Er ist konstruiert worden zu dem Zwecke, die infolge der für gewisse Operationen, und zwar besonders für metallurgische Operationen nötige Heizung entstehenden Kosten auf ein Minimum zu reduzieren; in Verbindung mit den Gasmotoren der Hochöfen ermöglicht er die Anwendung der meisten elektrometallurgischen Verfahren auf trockenem Wege unter ökonomischen Verhältnissen, die den bei Verwendung von Naturkräften erzielten ähnlich sind.

Aus diesem Grunde bietet seine Anwendung besonders in Deutschland, einem Lande, das an Naturkräften nicht sonderlich reich ist, Interesse.

Der Ofen besteht (Fig. 102, Vertikallängsschnitt, und Fig. 103, Horizontallängsschnitt) aus einer zentralen Reaktionskammer *VV*, die mit einem Abflussloch *T* versehen und von

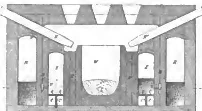


Fig. 102. Ofen Neuburger-Minet, senkrechter Längsschnitt.

den Heizkammern *SSSS* durch Wände *DDD* getrennt ist, deren Natur je nach den Reaktionen und dem Reaktionsprodukt verschieden ist; die Heizkammern *SSSS* nehmen durch die Oeffnungen *oooo* hindurch entweder die Hochöfengase durch die Kanäle *CC* auf oder die reichen oder armen Gase der Kanäle *CC*, die von einem Gaserzeuger oder einer Gasanstalt geliefert werden und deren Verbrennung dort erfolgt; sie sind von den zu erhitzenden Kammern *RRRR* durch Wände *BBBB* aus feuerfestem Thon getrennt, in denen Feuerkanäle *U* angebracht sind, die durch Luftlöcher *V* in die Verbrennungskammern *SSSS* einmünden; die zu erhitzenden Kammern *RRRR* werden von den Hochofengasen passiert, von denen ein Teil in den Feuerkanal *CC* eintritt, der mit einer den Gaszutritt regulierenden Klappe *X* (Fig. 57) versehen ist. Dieser Teil muss in *SSSS* verbrennen; die Hochofengase treten zum grössten Teil intakt aus *RR* aus und können für gewöhnliche

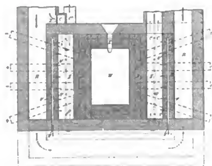


Fig. 103. Ofen Neuburger-Minet, senkrechter Querschnitt.

Zwecke oder auch zur Speisung von Gasmotoren verwendet werden.

Man kann mit diesem Ofen alle Temperaturen erzielen, die bei metallurgischen und elektro-metallurgischen Verfahren in Betracht kommen, von den beim Ausglühen gewisser Metalle verwandten Temperaturen von 200° (in diesem Falle benutzt man zum Heizen des Ofens nur die Hochofengase ohne Verbrennung) bis zu den höchsten Temperaturen, wie die zur Darstellung von Karbiden erforderlichen; im letzteren Falle werden die Rohsubstanzen vorher auf 1500° erwärmt und werden die dann noch erforderlichen

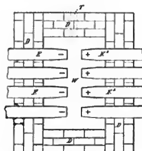


Fig. 104. Ofen Neuburger-Minet, Elektroden.

Wärmebeträge durch die Elektrizität geliefert, deren Verbrauch auch auf ein Minimum reduziert ist.

Anordnung der Elektroden. — Die Anordnung der Elektroden variiert je nach

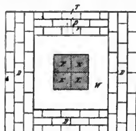


Fig. 105. Ofen Neuburger-Minet, Tiegel als Kathode, Horizontalschnitt.

der Natur der Reaktionen und dem für die Produkte erforderlichen Reinheitsgrad. Wenn diese frei von Kohlenstoff sein sollen, so werden die Elektroden in der in Fig. 102 und 103 angegebenen Weise angeordnet, d. h. die Lichtbögen gehen oberhalb und im Mittelpunkt der Wände *DDDD* der mittleren Wanne über.

Wenn die Produkte einige Beimengungen von Kohlenstoft ertragen können, wie diese

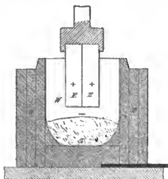


Fig. 106. Ofen Neuburger-Minet, Tiegel als Kathode, Vertikalschnitt.

von der Abnutzung der Elektroden in der Nähe des Bogens herrühren können, so kann man die Anordnung der Figur 104 wählen.

Wenn schliesslich die Produkte mit einer beliebigen Menge Kohlenstoff in Kontakt kommen können, so wählt man die Anordnung der Fig. 105 und 106; die Kohlenelektroden bilden den einen Pol und werden senkrecht im Mittelpunkt der Wanne *W* angebracht, etwas oberhalb von den zu behandelnden Substanzen; das erhaltene Produkt stellt den anderen Pol (am besten den negativen) dar; auf diese Weise wird der Ofen ein Kathodenofen.

Zusammensetzung der Wände von Wanne *W*. — Die Natur der Wände variiert je nach der zu behandelnden Substanz und den zu erzielenden Produkten; bei den auf Elektrolyse durch Schmelzen basierten Methoden (Elektrometallurgie des Aluminiums, Magnesiums, Natriums), sowie auch bei gewissen elektrochemischen Verfahren bestehen sie aus Briketts von komprimierter Kohle; bei den Methoden, bei denen die Produkte keinen Kohlenstoff enthalten dürfen, wählt man als Grundstoff Kalk, Thonerde oder Magnesia.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Die Elektrometallurgie des Eisens. — G. Garnier. (»Le Mois Scientifique et Industriel«, Monographie 1903. 43. 1.)

Während die von Alters her in der Metallurgie des Eisens üblichen Verfahren die zur Einleitung der gewünschten Reaktionen nötige Wärme der Kohle entlehnen, benutzen die in neuerer Zeit in immer grösserem Umfange verwandten elektrischen Verfahren als Wärmequelle die Elektrizität. Die Reduktion der Eisenerze, die entweder Oxyde oder Karbonate sind, wird durch Behandlung mit Kohle oder Kohlenoxyd erzielt. Der bei den gewöhnlichen Verfahren angewandte Koks spielt daher eine doppelte Rolle, einmal als reduzierendes Material und dann als Wärmequelle. Da die Elektrizität nur als Wärmequelle fungiert, so muss sie den zur Erzielung der nötigen hohen Temperaturen erforderlichen Koks von vornherein ersparen. Da ausserdem die Anlage von Hochöfen ausserordentlich kostspielig und ihre Unterhaltung sehr schwierig ist, so wäre es wünschenswert, wenn die Elektrometallurgie so vervollkommnet würde, dass sie, wenigstens überall dort, wo Wasserkraft in Menge vorhanden ist, die gewöhnlich üblichen Verfahren erfolgreich ersetzen könnte. Im Folgenden skizzieren wir kurz einige der wichtigsten elektrometallurgischen Methoden.

Gin-Leleux'sches Verfahren.

Die Erze werden nach gewöhnlichem Verfahren und die Rohschmelze hierauf im elektrischen Kupolofen eingeschmolzen; darauf bringt man das Oxyd eines Erdalkalimetalles hinzu, das unter der Einwirkung der Wärme durch den Kohlenstoff des Schmelzeisens reduziert wird. Der elektrische Ofen ist nach der »Widerstands«-Form gebaut und besitzt einen als Kathode dienenden, auf Rädern beweglichen Boden.

Gysinge-Verfahren.

Ausgehend von Roheisen stellt man je nach Wunsch entweder weiches Eisen oder Stahl dar; hierbei werden elektrische Oefen ohne Elektroden verwandt.

Eine in einem Block aus feuerfestem Material angebrachte Rinne a dient als Schmelztiegel. In der Mitte des Blockes ist eine kreisförmige Oeffnung b angebracht, in die ein Zapfen eines mit einer gewöhnlichen Transformator-Primärspule d umwundenen weichen Eisenkernes c hineingesteckt wird; das geschmolzene Metall in der eben erwähnten Rinne bildet den Sekundärkreis.

Der Ofen wird niemals vollständig entleert; man entfernt nur etwa die Hälfte der Beschickung und fügt dann Guss- und raffiniertes Eisen zur

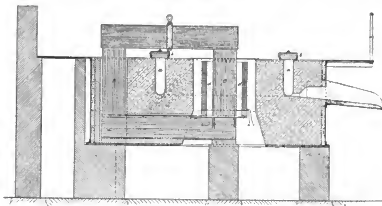


Fig. 107. Ofen des Gysinge-Verfahrens.

Darstellung von Stahl in geeigneten Verhältnissen hinzu; wenn alles vollständig geschmolzen ist, fügt man etwas Ferromangan hinzu und über-

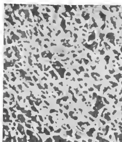


Fig. 108. Gewöhnlicher Stahl.

hitzt eine halbe Stunde lang. Der nach diesem Verfahren hergestellte Stahl ist ausgezeichnet und ist besonders durch seinen geringen Gasgehalt

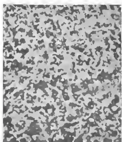


Fig. 109. Gysinge-Stahl.

bemerkenswert. Die Herstellungskosten sind ungefähr dieselben wie bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Das Stassano'sche Verfahren.

Mit dem Stassano'schen Verfahren kommen wir zu den die direkte Behandlung des Erzes zur Herstellung weichen Eisens oder von Stahl bezweckenden Systemen.

Man benutzt die Wärme des elektrischen Lichtbogens zur Reduktion der Oxyde und darauffolgendem Einschmelzen des erhaltenen Metalles. Das erste zu Rom versuchsweise benutzte Ofenmodell, dessen Erfolg die sofortige Gründung einer Untersuchungsgesellschaft zur Folge hatte, sieht in seiner allgemeinen Form einem gewöhnlichen Hochofen ähnlich. Das geschmolzene Metall sammelt sich in einem mit einer Ausflussöffnung versehenen Tiegel an. Die Wärme wird durch den zwischen zwei Kohlenelektroden übergehenden Bogen geliefert; der Abstand der Elektroden wird nach den Angaben des Volt- und Ampèremeters mit der Hand reguliert; dieselben sind gerade oberhalb des Tiegels angebracht. — Der mit einem dem eines Hochofens ähnlichen Verschlusssystem versehene Ofen lässt die Gase aus besonderen Leitungen entweichen. Damit die Mischung von Erz, Kohle und Schmelzmittel dem Aufsteigen dieser Gase keinen zu grossen Widerstand bietet, unterzieht man das Material einer geeigneten Vorbehandlung. Nachdem man die Zusammensetzung des aus Erz, Schmelzmittel und Kohle bestehenden Schmelzbettes geeignet reguliert hat, pulverisiert und mischt man das Ganze und fügt 5 bis 10% Pech hinzu. Durch Kompression werden hierauf Briketts hergestellt, die, zu Stücken von 4 bis 5 Zentimeter Grösse zerkleinert, zur Beschickung des Apparates dienen. Es ist leicht zu verstehen, dass durch diese Herrichtung des Materials der wirtschaftliche Wert des Verfahrens herabgesetzt wird.

Der Erfinder veranschlagt die zur Herstellung einer Tonne Metalls nötige Elektrizitätsmenge auf ungefähr 3000 Pferdekraftstunden

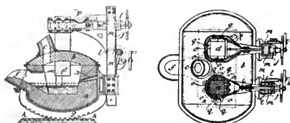


Fig. 110. Elektrischer Bessemer-Apparat Héroult.

Die zu Darfo von der oben erwähnten Untersuchungsgesellschaft unternommenen Versuche wurden nach Verlauf von zwei Jahren wegen Mangels an Geldmitteln abgebrochen. Strassano hatte sich veranlasst gesehen, die allgemeine Form der grösseren Oefen etwas zu modifizieren und seine Höhe zu verringern. Juni 1902 wurde das deutsche Patent erteilt und unternahm das Kgl. Schmelzwerk zu Turin die Anstellung von Versuchen mit Stassano'schen Oefen; dieselben sollen im Laufe des April in Gang gesetzt worden sein.

Das Ruthenburg'sche Verfahren.

Dasselbe ist besonders für die Behandlung von pulverförmigen magnetischen Erzen bestimmt, die in gewohnlichen Hochöfen nur ausserordentlich schwierig zu behandeln sind. Der Ruthenburg-sche Ofen besteht aus zwei mit der Spitze nach unten stehenden und an ihren Grundflächen mit Scharnieren verbundenen Hohlkegeln. Beide sind von starken Elektromagnetspulen umgeben, welche die Erzteilchen festhalten. Der zwischen beiden Spitzen (aus der einen tritt das Erz, aus der anderen die reduzierende Kohle heraus) übergehende elektrische Bogen reduziert das Erz und bringt zu gleicher Zeit das Metall zum Schmelzen. Nach den Angaben des Erfinders übersteigt der Stromverbrauch nicht 500 Kilowattstunden pro Tonne erhaltenen Metalls.

Das Verfahren der Französischen Metallurgischen Gesellschaft zu Froges.

Der in Froges benutzte Ofen ist ein Widerstandofen. Eine bewegliche, senkrechte Elektrode

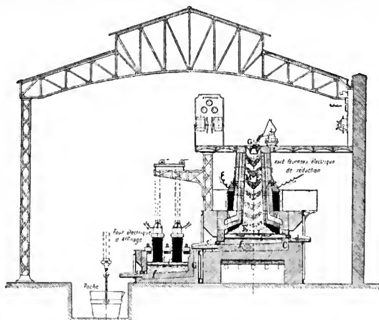


Fig. 111. Keller'scher Ofen.

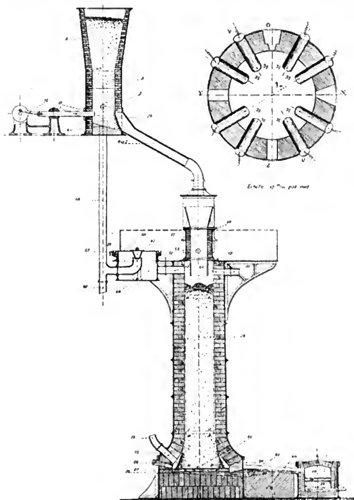


Fig. 112. Ofen Harmet.

ist in einer Kammer aus feuerfestem Material angebracht, unterhalb derselben ein als andere Elektrode dienender Tiegel auf Rädern beweglich ist; dieser Tiegel ist aus Kohle. Die Operationen der Reduktion, Läuterung und Reinigung erfolgten nach einander vermittelst Zufügung von geeigneten Reagenzien zu gleicher Zeit mit Regulierung der Temperatur. Man kann in einem und demselben Apparat gleichzeitig alle möglichen Arten Gusseisen, Eisen und Stahl herstellen.

Neuerdings ist ein von Héroult konstruierter elektrischer Bessemerapparat angebracht worden. Derselbe (Fig. 110) besteht aus einem mit Deckel b versehenem Tiegel a; der Deckel trägt einen Schornstein c, aus dem die Gase entweichen können. Die Elektroden d gehen durch den Deckel hindurch und sind beide an einem Balkensystem angebracht, mit dessen Hülfe man ihre Höhe beliebig regulieren kann. Der Boden des Tiegels ist mit einer Stahnstangenvorrichtung h, g versehen, die dazu dient, den Apparat in Schwingung zu versetzen.

Mit diesem Ofen kann man alle mit einem gewöhnlichen elektrischen Ofen möglichen Operationen vornehmen; ausserdem dient er

jedoch zur Herstellung von Stahl; zu diesem Zweck sind Blaseröhren x angebracht. Das benutzte Gusseisen braucht nicht einmal phosphor- oder siliciumhaltig zu sein, da die Elektrizität die nötige Wärme vollständig liefert.

Das Keller'sche Verfahren.[1])

Dieses Verfahren bezweckt nur die Herstellung von Rohgusseisen. Der elektrische Reduktionsofen E (Fig. 111) wird von der Mitte G aus beschickt; oberhalb des Schmelzraumes sind 4 senkrechte Elektroden H^1 angebracht, die jede mit der Sohle f einen besonderen Heizraum darstellen. Die Elektroden jeder Gruppe sind parallel und die beiden Gruppen hinter einander geschaltet. Zu Anfang legt man auf die Sohle eine Schicht leitender Substanzen, wie z. B. Schlacke oder Rohmetall, bringt die 4 Elektroden in Kontakt mit der Sohle und setzt den Ofen in Thätigkeit. Hierauf schiebt man die Kohlenstifte allmählich in die Höhe und reguliert die 4 Heizstellen besonders; ähnlich verfährt man beim Läuterungsofen.

Das Harmet'sche Verfahren.

Es ist unbekannt, ob der Harmet'sche Ofen ein Widerstands- oder Bogenofen ist. Der neueste Apparat besteht aus drei Teilen, dem Kalzinator, dem Reduktor und dem Regulator.

Im Kalzinator werden die Oxyde geschmolzen; die hierzu erforderliche Wärme wird von den aus dem Reduktor austretenden Gasen und von ein bis zwei Elektrodenpaaren geliefert. (Siehe Figur 112, aus der die Anordnung hervorgeht.)

Im Reduktor kommen die Oxyde mit reduzierender Kohle zusammen; der Regulator ist ein elektrischer Läuterungsofen ohne irgendwelche neue Einrichtung.

Das Conley'sche Verfahren.[2])

Bei diesem neuen von der »Electric Furnace Co.« in den Vereinigten Staaten in grossem Massstabe benutzten Verfahren kommt ein senkrechter Widerstandsofen zur Verwendung, der die Form eines umgekehrten Kegelstumpfes hat. Hier wird Roh- und Gusseisen und auch Stahl direkt hergestellt. Die aus Graphit und Thon

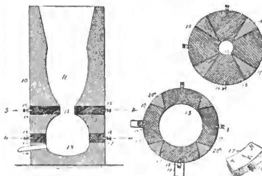


Fig. 113. Ofen Conley.

bestehenden elektrischen Widerstände sind in zwei Etagen angebracht und umfassen den ganzen Umfang des Querschnittes.

Im Folgenden geben wir die Meinungsäusserung Gin's über die Herstellung von Stahl und Eisen in elektrischen Öfen wieder:

Die Anwendung der elektrischen Energie auf die direkte Behandlung von Erzen zwecks Gewinnung von Eisen und damit verbundenen Metallen kann nur unter ganz speziellen Umständen von Interesse sein, die selten verwirklicht sind. Nur die elektrolytische Methode und die elektrothermische Abscheidung sind als in Betracht kommende Verfahren anzusehen.

Nun bedarf es wohl keines Hinweises, dass Elektrolyse auf nassem Wege, d. h. unter notwendiger Mitwirkung eines chemischen Lösungsmittels, eine ökonomische Lösung der Frage nicht zu liefern im Stande ist.

Was die Elektrolyse geschmolzener Erze anbelangt, so lässt diese sich sicherlich mit ähnlichen Mitteln bewerkstelligen, wie diese bei der industriellen Darstellung von Aluminium zur Anwendung kommen; d. h. ein geschmolzener, aus in einer gut leitenden Verbindung gelöstem Eisensuperoxyd bestehender Elektrolyt wird elektrolytisch zersetzt; derselbe ist leicht schmelzbar und bei der für die Operation erforderlichen Temperatur von 1500—1600° nicht sehr flüchtig. Auf den ersten Blick dürfte nur ein Erdalkalifluorid diese Bedingungen erfüllen. Wenn man die Frage jedoch eingehender untersucht und sich dabei auf die bekannten experimentellen Daten stützt, so erkennt man sofort, dass ein Schmelzen des Elektrolyten, dessen Erhalten auf sehr hoher Temperatur und schliesslich die zu bewerkstelligende elektrolytische Zersetzung einem Wärmeverbrauch entsprechen, dem der Strom nur dann genügen kann, wenn die Spannung des Bades mindestens 10 Volt beträgt. Da anderer-

[1]) s. a. diese Zeitschrift 1901. VIII. 156.

[2]) s. a. diese Zeitschrift, Jahrg. X. Heft 3. S. 81.

seits 736 Ampèrestunden theoretisch nur 512 g Eisen abscheiden können und da man in der Praxis diese Zahl nicht einmal erreichen kann, so kann man es unmöglich ansehen, auf diesem Wege mehr als 50 g Eisen pro Pferdekraftstunde zu erzielen, was einem Verbrauch von zwanzigtausend Pferdekraftstunden pro Tonne Metall entspricht.

Nach dieser ziemlich sicheren Abschätzung erübrigt es sich, auf die anderen Elemente des Kostenpreises einzugehen.

Es käme nun noch die Zersetzung von Erz bei Anwesenheit von Kohle u. s. w. auf elektrothermischem Wege in Betracht. Nun kann man schätzungsweise berechnen, dass die Gewinnung einer Tonne Eisen theoretisch 2300000 Kalorien verbraucht, was für Apparate mit einem 75% ausmachenden Nutzeffekt einem Effektivverbrauch von 3800 Kilowattstunden entspricht. Wenn man sich an diese erste Feststellung hält, so kann ein Wettbewerb mit den gewöhnlichen Verfahren möglich erscheinen, vorausgesetzt, dass die elektrische Energie, über die man verfügt, nicht zu teuer zu stehen kommt. Es ist jedoch noch ein anderer Faktor zu erwähnen, den man unmöglich bei der Feststellung der Kosten ausser Acht lassen kann, nämlich der Elektrodenverbrauch, der pro Tonne produzierten Metalles mindestens 14—16 Mark beträgt.

Schliesslich muss man bedenken, dass die Anwendung elektrischen Stromes den zur Reduktion nötigen Koks durchaus nicht entbehrlich macht, und dieser ist in Gebirgsgegenden, wo man die zur Schaffung von industriellen Wasserkraftanlagen geeigneten Bergströme vorfindet, nicht gerade billig zu beschaffen.

Man kann annehmen, dass pro Tonne Metall die drei Hauptfaktoren des Kostenpreises, nämlich elektrische Energie, Koks und Elektroden, folgende Beträge ausmachen:

Elektrische Energie:	
3800 Kilowattst. à 0 Fr. 008	30 Frs.
Reduktionskoks:	
400 kg zu 40 Fr. die Tonne	16 »
Elektroden:	19 »
Zusammen	65 Frs.

Wenn man sich hierauf beschränken will, so entnehme ich aus diesen Daten, dass direkte Herstellung von Eisen und Stahl aus Erz nur in gewissen Ländern eine Zukunft haben könnte, nämlich überall dort, wo es an mineralischen Brennstoffen fehlt und wo es auch mit den Verkehrsmitteln schlecht bestellt ist, während andererseits die Verhältnisse, was Wasserkraft und Gruben anbelangt, gut liegen.

Hingegen erscheint mir die elektrometallurgische Behandlung von Eisenerzen ökonomisch unmöglich in denjenigen zivilisierten Gegenden, in denen Steinkohle produziert und wo für genügende Transportmittel zu Wasser und zu Lande gesorgt ist.

Ich bin jedoch der Meinung, dass zwar die direkte Behandlung von Erzen eine Utopie ist, die Produktion von Stahl vermittelst des im Hochofen dargestellten Gusseisens jedoch weit bessere Aussichten hat. Es scheint mir, dass unter gewissen, leicht zu bestimmenden Bedingungen die Martinöfen durch elektrische Energie verwendende Apparate mit Vorteil werden ersetzt werden können.

Bei derartigen Apparaten beschränkt sich nämlich die Rolle des Stromes auf das Schmelzen des Roheisens und auf Erhaltung der hohen Temperatur des Bades während der Reaktionen, durch die die Läuterung erfolgt. Nun kann man den Verbrauch an Wärmeenergie für ein Grammmolekül Fe (= 56 g) folgendermassen berechnen:

Erhitzen bis auf 1200° (circa)	11 600 Grammkalorien
Schmelzwärme (circa)	5 200 »
Erhitzen von 1 200 auf 1 800°	13 200 »
Zusammen	30 000 Grammkalorien

Hieraus kann man entnehmen, dass die zur Gewinnung einer Tonne Stahl erforderliche Wärmemenge durch einen Ausdruck von der Form

$$Q = 535\,000 + \varphi(T \cdot \theta) + K$$

dargestellt sein wird, wo K die durch die Läuterungsreaktionen benötigte unbedeutende Wärmemenge und $\varphi(T \cdot \theta)$ eine Funktion ist, die den zur Erhaltung der Temperatur T während der Dauer θ der Operation erforderlichen Verbrauch an Wärme darstellt. Man kann annehmen, dass Q praktisch einem Verbrauch von 1300 bis 1400 Kilowattstunden entspricht.

Wenn der elektrische Umwandlungsapparat von einem benachbarten Hochofen das Gusseisen in geschmolzenem Zustande bezieht, so kann der Energieverbrauch bis auf 600 Kilowattstunden fallen.

Unter solchen Umständen ist die Darstellung von Stahl auf elektrischem Wege etwas durchaus Mögliches und Durchführbares, nicht nur bei Benutzung von Wasserkraft, sondern auch bei Verwendung der in den Hochofengasen zu Gebote stehenden Energie.

Wenn diese Lösung, wie ich annehme, sich bald verwirklicht, so wird die Metallurgie einen vollständigen Mechanismus erhalten, der aus dem Hochofen zum Schmelzen, dem Bessemerapparat zur Herstellung gewöhnlichen Stahls und dem elektrischen Läuterungsapparat für feine Stahlsorten besteht. Eine derartige Zusammenstellung dürfte die vollkommenste Ausnutzung darstellen, die man von der Wärmeenergie der Steinkohle jemals erzielt hat.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer als die des Natriums, aus oxydischen Erzen. — Società Italiana di Applicazioni Elettriche in Turin. — D. R. P. No. 133508.

Nachdem der Rohstoff entsprechend vorbereitet, also z. B. Aluminiumoxyd durch ein leichtes Rösten entwässert und mit einer gleichwertigen Menge von Theer, so dass 6 Teile Kohlenstoff je 9,1 Teilen Aluminium entsprechen, gemischt worden ist, wird das Verfahren in folgender Weise ausgeführt.

1. In einem Behälter wird bei einer Temperatur von 1000° geschmolzenes Chlornatrium mittelst eines ununterbrochenen Stromes von ungefähr 4½ Volt Spannung zersetzt.

2. Das frei gewordene Chlor strömt in einen zweiten Behälter, welcher auf einer Temperatur von 1300 bis 1500° gehalten wird, und in welchen man allmählich die oben genannte Mischung von Aluminiumoxyd und Theer einführt. Diese verwandelt sich in Aluminiumchlorid und Kohlenoxyd.

3. Das dampfförmige Aluminiumchlorid gelangt mit dem Kohlenoxyd durch ein Verbindungsrohr in einen dritten, nicht geheizten Behälter, in welchen durch ein besonderes Rohr das bei der Elektrolyse gebildete dampfförmige Natrium eingeleitet wird. Das Natrium entzieht bei Berührung mit dem Aluminiumchlorid diesem alles Chlor, das es zuvor bei der Elektrolyse abgegeben hat, und lässt das metallische Aluminium frei zurück. Das so wieder gebildete Chlornatrium kehrt von dem Aluminium getrennt in den ersten Behälter zurück, um in gleicher Weise von neuem zersetzt zu werden.

Verfahren zum Graphitisieren von Kohlenelektroden. — International Acheson Graphite Co. in Niagara Falls. — D. R. P. No. 133592.

Die zu graphitierenden Kohleelektroden werden in einem geschlossenen Raum über und neben einander liegend aufgeschichtet, sodann von gering leitendem Stoff umgeben und dem Durchgang des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Richtung des letzteren ist senkrecht zur Längsachse der zu graphitierenden Elektroden, damit infolge der durch den häufigen Uebergang des elektrischen Stromes von einer Elektrode zur benachbarten Elektrode eintretenden Erhöhung des Widerstandes die Graphitierung möglichst auf die äusseren Schichten beschränkt und an elektrischer Energie gespart wird.

Verfahren zur Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. — Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest in München. — D. R. P. No. 133896.

Tetraalkylierte Diamidobenzhydrole werden aus den entsprechenden Diamidodiphenylmethanen dadurch gewonnen, dass man die letzteren bei Gegenwart von Säuren oder unter Anwendung eines besonderen indifferenten Lösungsmittels bei Gegenwart von Alkalien oder deren Salzen der Einwirkung des elektrischen Stromes mit oder ohne Anwendung eines Diaphragmas unterwirft, wobei als Elektroden beliebige, in dem betreffenden Elektrolyten unlösliche Leiter erster Klasse Verwendung finden können.

Vorrichtung zum Pressen von gerippten Stromsammlerplatten. — Dr. Arsène d'Arsonval in Paris und Georges Vaugeois in Billancourt, Seine. — D. R. P. No. 133884.

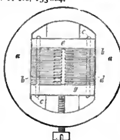


Fig. 114.

Die Vorrichtung besteht aus einer beiderseits offenen Matritze mit aus einzelnen Teilen zusammengesetzten Kämmen *b*, *d*. Die einzelnen Teile sind dünne Scheiben von gleicher Form, aber verschiedener Grösse, wobei die grösseren Scheiben *b* bis an die Mittelwand der Stromsammlerplatte und die kleineren *d* bis an die Spitzen der Rippen reichen, zu dem Zweck, Stromsammler-Rippenplatten mit äusserst geringer Rippenstärke pressen zu können, ohne für die Herstellung der Kämme Präzisionsarbeit verwenden zu müssen.

Die Scheiben *b*, *d* sind auf Stäbe *c* aufgereiht und zwischen zwei Backen *e*, *g* eingepresst. Sie können die Form eines Kreises mit einem Quadrantausschnitt besitzen, mit welchem sie sich auf entsprechende Vorsprünge des Rahmens *a* legen.

Trennungsgitter für Elektrodenplatten. — Internationales Patent- und Maschinen-Ex- und Importgeschäft Richard Lüders in Görlitz. — D. R. P. No. 133902.

Das Trennungsgitter besteht aus zwei gegen einander versetzten und fest mit einander verbundenen Gitterhälften mit vier- oder mehreckigen Gitteröffnungen, deren Gitterstäbe sich mit ihren Schneiden dicht an die Elektroden anlegen können. Der das Gitter umgebende Rahmen kann entweder nur die Dicke einer Gitterhälfte oder die Dicke zweier auf einander liegender Gitterstäbe erhalten.

ALLGEMEINES.

Legierung für galvanoplastische Matrizen. Eine derartige Metalllegierung erhält man aus einer Mischung von 3 T. Blei, 2 T. Zinn und 5 T. Wismut, welche schon bei 73° R. schmilzt. Die Böttger'sche Legierung, welche bei 86° R. schmilzt, besteht aus 8 T. Blei und 3 T. Zinn. Der abzuformende Gegenstand wird in die geschmolzene Metallmasse in dem Augenblicke eingedrückt, wenn sie erstarrt, oder man richtet es so ein, dass das Metall auf dem Modelle selbst, welches mit einem entsprechenden Rande versehen, ausgegossen wird. (Kraft u. Licht, Düsseldorf.)

Vom Verband deutscher Patentanwälte geht uns folgende Mitteilung zu: »Bekanntlich ist der Stand der Patentanwälte durch das Reichsgesetz vom 21. Mai

1900 geregelt worden. Trotzdem die Thätigkeit des Patentanwalts nur als eine Berufsthätigkeit anzusehen war, wurden die Patentanwälte dennoch zur Gewerbesteuer herangezogen, was die Veranlassung bot, dass gegen die Veranlagung zur Gewerbesteuer seitens einer Reihe von Patentanwälten in Preussen hiergegen protestiert wurde. In anderen Bundesstaaten, z. B. in Braunschweig, war die Gewerbesteuerfreiheit schon früher ausgesprochen worden.

Nun hat das Königliche Oberverwaltungsgericht in seiner Sitzung vom 7. Mai 1903 für Recht erkannt, dass auch für Preussen die Gewerbesteuer**freiheit** anzuerkennen sei, mit der Begründung, dass sich die Berufsthätigkeit eines Patentanwalts als Ausübung einer wissenschaftlichen Thätigkeit im Sinne des § 4, No. 7 des Gewerbesteuergesetzes vom 24. Juni 1891 darstellt, was aus dem Reichsgesetze, betr. die Patentanwälte, und besonders aus der Begründung des Gesetzentwurfes unzweideutig hervorgehe.«

Kornit. Einem Vortrage, den Maschineningenieur G. C. Thomson im technischen Verein zu Riga über eine neuartige, künstliche Hornmasse, Kornit, hielt, entnehmen wir nach der »Gummizeitung« nachstehende Mitteilungen: Kornit wird von einer in der Nähe von Riga befindlichen Fabrik hergestellt, deren Haupterzeugnis das aus indischem Büffelhorn gewonnene Hornfischbein ist. Hierbei ergiebt sich nur 25 % fertiges Fischbein bei 75 % Abfall. Dieser Abfall konnte bisher nur zu stickstoffhaltigem Düngemehl verarbeitet werden, dessen Wert ca. ein Achtel bis ein Zehntel des Einkaufspreises des Büffelhornes beträgt. Dem Besitzer der Fabrik ist es nun nach langjährigen Versuchen vor angefähr zwei Jahren gelungen, aus dem Hornmehl, ohne Zusatz irgendwelcher Bindemittel, eine Hornmasse, Kornit, herzustellen, welche gleich Naturhorn zu den verschiedenartigsten Gegenständen verarbeitet und gedrechselt werden kann. Kornit steht zwar in mancher Beziehung, z. B. in seiner Elastizität, hinter dem Naturhorn zurück; dagegen kann man es in beliebig grossen Stücken herstellen und daher auch zu Artikeln verarbeiten, die eben wegen ihrer Grösse bisher nicht aus Horn, sondern aus Hartgummi verfertigt wurden. Der Fabrikationsprozess beginnt damit, dass man die Hornabfälle auf das sorgfältigste wäscht, abtropfen lässt und sodann auf einer Darre völlig trocknet. Hierauf werden die Abfälle in einer Mahlmühle zu Mehl vermahlen. Das Mehl wird sodann schwarz gefärbt, da die Hornabfälle kein intensiv schwarzes Mahlgut ergeben. Das schwarzgefärbte Hornmehl wird getrocknet, und das völlig getrocknete Mehl wird durch den Druck hydraulischer Pressen, die durch Dampf erwärmt werden, in Plattenformen von sehr beträchtlicher Festigkeit verwandelt. Das auf solche Weise erzeugte Kornit kann einen Druck von 1280 kg pro cm^2 aushalten. Die rohen Kornitplatten werden mittelst Bandsägen in die gewünschten Dimensionen gebracht. Die so erhaltenen Stücke werden sodann vorgearbeitet, geschliffen, gedrechselt und schliesslich poliert. Aus Kornit werden allerlei Kurz- und Galanteriewaren, Bauhedarfsartikel etc. (Thürgriffeinlagen, Thürdrücker, Wand- und Fussleisten etc.) hergestellt. Es bildet infolge seiner Eigenschaft als schlechter Elektrizitätsleiter einen brauchbaren Ersatz für den weit kostspieligeren Hartgummi. Im Gegensatze zu Horn wird mattgeschliffenes Kornit im Gebrauche keineswegs glanzlos und hässlich, sondern sieht dauernd einem Ebenholze täuschend ähnlich, welch letzterem es auch im Gewichte gleichkommt. Nur ist Kornit weit billiger als Ebenholz. Es ist ein hygienischer Vorzug des Kornits, dass es als hartes, dichtes Material keine Unreinlichkeiten aufnimmt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Miller, Oskar von, Königl. Baurat in München. **Die Versorgung der Städte mit Elektrizität.** Zweites Heft. Mit 352 Textabbildungen und 14 Plänen. Stuttgart 1903. Arnhold Bergsträsser, Verlagsbuchhandlung. Preis geheftet M. 18,—.

Bereits bei der Besprechung des I. Bandes (Jahrgang IV, S. 140) des vorliegenden Werkes haben wir auf die Bedeutung desselben hingewiesen und die allgemeinen Gesichtspunkte, aus denen heraus es entstanden ist, hervorgehoben. Der nunmehr vorliegende zweite Band beschäftigt sich in seinen ersten Kapiteln mit den elektrischen Kraftstationen und behandelt deren Anlagen, Einrichtungen usw. usw. Hieran schliessen sich Kapitel über die Ausführung der Leitungsnetze sowie über die Elektrizitätszähler und die Strassenbeleuchtung. Abgesehen von seinem allgemein interessierenden Inhalt, ist der vorliegende Band für den Elektrochemiker noch von ganz besonderer Bedeutung. Enthält er doch eine vorzügliche Monographie über die Einrichtung von elektrischen Zentralen, die ja auch für die Elektrochemie die hauptsächlichste Kraftquelle darstellen. Ueber alle hier einschlägigen Fragen, wie z. B. über die verschiedenen Arten der Betriebskräfte, ist reichliches Informationsmaterial gegeben, ebenso über die in Zentralstationen verwendeten elektrischen Apparate, die Ausführung der Leitungen für die verschiedensten Zwecke, etc. etc. Wir wollen deshalb nicht verfehlen, unsere Leser auf das Erscheinen des zweiten Bandes dieses Werkes aufmerksam zu machen.

Fischer, Prof. Dr. Ferd., Handbuch der chemischen Technologie. 15. umgearbeitete Auflage. 2 Bd. Organischer Teil. Mit 223 Abbildungen. Leipzig. Verlag von Otto Wigand. 1902. Preis 10 Mark.

Dem im Jahrgang VIII, S. 22, besprochenen ersten Teil ist nunmehr rasch der zweite gefolgt. Derselbe behandelt die organische Chemie, und zwar im ersten Abschnitt die organischen Präparate, im zweiten die organischen Farbstoffe, im dritten die Faserstoffe und Färberei, im vierten die Kohlenhydrate und Nahrungsmittel, im fünften das Gährungsgewerbe, im sechsten Gerberei, Kautschuk, Fette u. dgl. Alle die Vorzüge des Werkes, die wir bereits bei unserer früheren Besprechung hervorgehoben haben, finden sich auch in diesem zweiten Teil voll und ganz wieder, und es ist dem Verfasser in der Tat gelungen, mit dieser chemischen Technologie ein Werk zu schaffen, das in der Bibliothek keines Chemikers fehlen sollte.

Abegg, Prof. Dr. R., Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) Herausgegeben von Prof. Dr. Felix B. Ahrens, 8 Bd. 5./7. Heft. Stuttgart. Verlag von Ferd. Enke. 1903.

Die vorliegende Abhandlung behandelt das Gebiet von der Theorie der elektrolytischen Dissociation in eingehender und klarer Weise, und zwar sind zunächst die Grundanschauungen der Theorie von einer kurzen

historischen Betrachtung ausgehend dargestellt. Hieran schliessen sich Kapitel über die Beweglichkeit der Ionen, Gleichgewichte zwischen Ionen, Dissociationskonstanten usw. usw., kurzum, es findet jede in dieses Gebiet einschlagende Frage ihre ausführliche Behandlung. Wir möchten noch einmal ganz besonders auf die Klarheit der Sprache hinweisen, durch die der Gegenstand eine Darstellung erfährt, die sein Verständnis wesentlich erleichtert.

Weinstein, Prof. Dr. B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. Zweiter Band. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1903. Preis geheftet M. 16,—.

Der nunmehr vorliegende zweite Band dieses Werkes bildet seine Fortsetzung zu dem von uns bereits besprochenen ersten. (Siehe Jahrg. VIII, S. 94.) Er ist nach derselben Methode bearbeitet wie der erste, doch hat der Verfasser noch mehr Wert auf die Berücksichtigung des Erfahrungsmaterials gelegt, als bei jenem. Die Tabellen und Zusammenstellungen sind mit grosser Sorgfalt ausgewählt, eine schwierige Arbeit, da man in der Litteratur oft lange suchen muss, ehe man eine für den Zweck brauchbare Angabe findet. Der vorliegende Band behandelt die absolute Temperatur, die Flüssigkeiten, Thermodynamische Statik und Kinetik der (nicht verdünnten) Lösungen. In einem weiteren dritten Bande soll dann die Theorie der verdünnten Lösungen zusammen mit den Lehren der Elektrolyse und verwandter Gebiete behandelt werden.

Reychler, Dr. A., Physikalisch-chemische Theorieen. Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von Dr. B. Kühn. Mit eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. 1903. Preis geheftet M. 9,—, geb. M. 10,—

Die physikalische Chemie gewinnt immer mehr Einfluss auf die modernen Forschungsmethoden, und während sie früher meist als nebensächlich behandelt wurde, hat sie sich heute bereits eine derartige Stellung errungen, dass ihr Studium sowohl für Physiker als auch für Chemiker als notwendig erachtet wird. Dem Mangel an einem die Theorieen in klarer und übersichtlicher Weise und dabei doch nicht allzu ausgedehnt behandelnden Leitfaden ist mit vorliegendem Werke abgeholfen. Dasselbe zeichnet sich durch seine leichtfassliche und allgemein verständliche Form aus und vermeidet den Fehler der meisten ähnlichen Werke, die sich in schwülstigem Stil meist zu sehr ins Detail verlieren. Das wichtigste aus der Theorie ist hier in kurzer, prägnanter und doch hinreichend ausführlicher Form abgehandelt.

GESCHÄFTLICHES.

Die Asphaltgesellschaft San Valentino, Reh & Co. in Berlin SW., Bernburgerstrasse 15/16, sendet uns eine prachtvoll ausgestattete und reich illustrierte Broschüre, betitelt: »Asphalt und Asphaltgewinnung«, welche ein anschauliches Bild von den Fundstätten, der Förderung, der Bearbeitung u. s. w. des Asphaltes giebt. Bei der vielfachen Verwendung des Asphaltes, insbesondere zu Isolationszwecken in der Elektrotechnik und Elektrochemie dürfte dieses Buch sicherlich das Interesse jedes Fachgenossen erregen, umsomehr, da bei der Verlegung unterirdischer Leitungen in Städten u. dergl. jedem Elektrotechniker Kenntnisse über Asphaltverwendung unentbehrlich sind. Wir machen daher unsere Leser auf diese Veröffentlichung hiermit aufmerksam.

Raab (Ungarn). Die Firma Raaber Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, mit Zweigniederlassung in Wien, I., Bartensteingasse 8, wurde geändert in Allgemeine Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft.

Zur Lage der chemischen Industrie. Ueber schlechte Zeiten und über eine Minderung ihres Gewinnes klagt auch die chemische Industrie. Aber es verdient beachtet zu werden, was diese Industrie als einen Rückgang bedauert. Nach einer Berechnung des bekannten Dresdener Welthauses Gehe & Co. erzielten in Deutschland 120 Aktiengesellschaften der chemischen Industrie, die mit einem eingezahlten Kapital von 352,7 Millionen Mark arbeiteten, im Jahre 1901 eine Durchschnittsdividende von 12,30 %, dagegen im Jahre 1900 eine solche von 12,33 % und im Jahre 1899 eine solche von 13,52 %. Hierin kennzeichnet sich unzweifelhaft ein Rückgang des Ertrages. Indessen werden so ziemlich alle anderen Erwerbszweige finden, dass die chemische Industrie in Deutschland sich eines aussergewöhnlichen Gedeihens erfreut und zu irgend welchen Klagen keine begründete Veranlassung hat.

Geschäftsgang der elektrotechnischen Industrie in Oesterreich. Aus Wien wird den »Leipz. N. N.« geschrieben: Das erste Halbjahr war kein sehr erfolgreiches. Wenn man vielleicht von den Schuckertwerken absieht, die noch mit Kommunalgeschäften versorgt waren, war kaum ein Etablissement voll beschäftigt. Es wurden zwar keine Arbeiterentlassungen vorgenommen, weil der Stand an und für sich ein relativ niedriger war, aber auch zu Neueinstellungen war keine Gelegenheit gegeben. Erst in der allerletzten Zeit hat sich eine kleine Besserung eingestellt; grössere Aufträge sind bei einigen Werken, insbesondere bei der Union Elektrizitäts-Gesellschaft, verbucht worden, andere stehen in Unterhandlung und sind dem Abschlusse nahe. Die Schwierigkeit, neue Aufträge zu bekommen, liegt für die grossen elektrotechnischen Werke hauptsächlich darin, dass sie sich weigern, sogenannte Konzessionsbauten zu machen, mit denen in den letzten Jahren sehr schlechte Erfahrungen gemacht wurden. Es wird nur für feste Rechnung gearbeitet, und die in Betracht kommenden Gemeinden und Korporationen entschliessen sich nur schwer, selbst das ganze Risiko zu tragen. Dazu kommt noch, dass die Konkurrenz unter den Gesellschaften selbst noch immer eine ziemlich heftige ist. Das vor einiger Zeit vom Wiener Vertreter der Prager Gesellschaft Kolben ausgearbeitete Projekt einer Organisation der elektrotechnischen Industrie zum Zweck eines einheitlichen Vorgehens bei der Herstellung von Ueberschlägen und Projekten hat sich vorerst nicht verwirklicht und ist an verschiedenen Seiten auf Widerspruch gestossen; es wird jedoch unentwegt daran weiter gearbeitet, und man hofft, schliesslich doch zu einer Einigung zu gelangen.

Augsburg. Die Firma Süddeutsche Elektrizitätsgesellschaft W. A. Boese & Co., Akkumulatorenfabrik Berlin, Zweigniederlassung Augsburg, ist erloschen.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

Verzeichnis der Mitarbeiter:

Geh. Reg.-Rat **Prof. Dr. Arons** (Berlin), **Alfred H. Bucherer** (Cöln-Ehrenfeld), **Dr. G. Buchner,** Fabrikbesitzer (München), Geh. Reg.-Rat **Prof. Dr. A. Classen** (Aachen), **Prof. Dr. A. Claus** (Freiburg i. Br.), **Dr. B. Dessau** (Bologna), **Prof. Dr. Dieffenbach** (Darmstadt), **Prof. Dr. Dürre** (Aachen), **Prof. Dr. Edelmann** (München), **Prof. Dr. Gattermann** (Heidelberg), **Dr. Gerstmann** (Charlottenburg), **Prof. Dr. C. Graetz** (München), **Prof. Dr. Glan** (Berlin), **Ludw. Grabau,** Fabrikbesitzer (Trotha), **Prof. Dr. Th. Gross** (Berlin), **Dr. L. Höpfner** (Berlin), Generaldirektor **Dr. C. Kellner** (Hallein), Hofrat **Prof. Dr. Lehmann** (Karlsruhe), **C. Luckow** (Köln-Deutz), **Otto Luppe,** Fabrikbesitzer (München), **Rudolph Mewes** (Berlin), **Georg Nahnsen,** Elektrochemiker (Köln), **H. Nissenson,** Chefchemiker (Stolberg), **Prof. Dr. Oberbeck** (Greifswald), **Prof. Dr. Paalzow** (Charlottenburg), **Dr. Pawech,** Privatdozent (Wien), **Prof. Dr. Peukert** (Braunschweig), **Dr. Philip** (Stuttgart), **Prof. Dr. Przibram** (Czernowitz), **Dr. Ludwig H. Reuter,** Chefchemiker (New-York), **Prof. Dr. A. Rilliet** (Genf), **Dr. Rapp,** Ober-Ingenieur (Berlin), **Prof. Dr. Rüdorff** (Charlottenburg), **H. Sieleech** (München), **Dr. Schmidmer,** Fabrikbesitzer (Nürnberg), **Prof. Dr. Stockmeyer,** Bayer. Gewerbemuseum (Nürnberg), **Dr. J. Traube** (Berlin), **Prof. Dr. Fr. Vogel** (Charlottenburg), **Dr. C. Vortmann** (Wien), **Prof. Dr. H. Weber** (Braunschweig), **Prof. Dr. H. F. Weber** (Zürich), **Dr. H. Weyer** (Leipzig-Lindenau), **Prof. Dr. E. Wiedemann** (Erlangen), **Dr. J. Wershoven** (Neumühl-Hamborn), **Dr. Zsigmondy** (Jena),

X. Jahrgang. Heft 6. September 1903.

DIE INDUSTRIELLE ELEKTROLYSE DES WASSERS UND ÜBER DIE VERWENDUNG VON WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF FÜR LÖTZWECKE.

Von *M. U. Schoop*, Köln-Lindenthal.

Obwohl die Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege einer der ältesten elektrochemischen Versuche ist, ändert das nichts an der Thatsache, dass diese Art der Darstellung bisher zu einer allgemeineren Gewinnung im Grossen nicht Verwendung gefunden hat. Dies geht schon daraus hervor, dass z. B. in Deutschland keine einzige Anlage für elektrolytische Wasserzersetzung existiert, welche die Gase auf den Markt bringt. Die mir bekannten Anlagen (Akkumulatorenfabrik der Aktien-Gesellschaft in Hagen i. W., Kölner Akkumulatoren-Werke G. Hagen in Kalk bei Köln, Platinschmelze von Heräus in Hanau) stellen die Gase für eigenen Bedarf her und zwar für Lötzwecke. Sonst hat, wie bekannt, zur Erzeugung des Wasserstoffes nur die Methode des Auflösens von Metallen in Säuren eine ausgedehntere Verwendung erlangt, während diejenigen Verfahren, bei welchen nur die Gewinnung des Sauerstoffes in Frage kommt, von dem ideal billigen Rohmaterial, der atmosphärischen Luft, ausgehen.

Wie ein Blick in die einschlägige Patentlitteratur lehrt, hat es nicht an einer grossen Anzahl von Vorschlägen und Konstruktionen gefehlt, um die Wasserzersetzung im Grossen durchzuführen; aber wie das so oft der Fall, war auch hier von dem Laboratoriumsexperiment zur industriellen Verwertung ein grosser Schritt, der in erster Linie durch die Forderung absoluter Betriebssicherheit, d. i. Ausschluss der Möglichkeit eines explosibelen Gasgemisches, erschwert wurde. Eine andere, schwer zu erfüllende Forderung ist die, dass das Elektrodenmaterial durch den elektrolytischen Prozess oder durch den Elektrolyten nicht merklich angegriffen wird und die Apparate einen nicht zu hohen inneren Widerstand aufweisen dürfen. Die Aufgabe einer möglichst grossen Betriebssicherheit wird wohl am besten gelöst durch Verwendung undurchlässiger Diaphragmen (System Garuti, Schoop), wobei die Gase in ideal reinem Zustande (allerdings gesättigt mit Wasserdampf) erhalten werden, was für viele Zwecke erwünscht bezw. unerlässlich ist (Inhalationstherapie). Der elektrolytische Wasserstoff enthält gewöhnlich etwa 2 % Sauerstoff, der Sauerstoff 1—2 % Wasserstoff. Um den Wasserstoff aus dem therapeutischen Sauerstoff zu entfernen, wird dieser letztere durch glühende Metallröhren geleitet,

wodurch der anwesende Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Da es wichtig ist, den Reingehalt der Gase jederzeit zu kennen, werden in den betreffenden Fabriken täglich mehrere Analysen gemacht.

Von den Systemen, die ihre Tauglichkeit im industriellen Grossbetriebe dargethan haben, sind zu erwähnen: Garuti, Schmidt und Schoop. Die beiden ersten Systeme arbeiten mit alkalischer Zersetzungsflüssigkeit, das letztere mit saurer. Entsprechend den verschiedenen Elektrolyten werden von Garuti und Schmidt eiserne Elektroden, von Schoop solche aus Blei verwendet. Das System Garuti ist wohl dasjenige, das weitaus die grösste Verbreitung gefunden hat; es sind derartige Anlagen in Luzern, Schiedam (Holland), Tivoli bei Rom sowie in Brüssel vorhanden. Die Société Oxhydrique in Brüssel hat sich, nebenbei gesagt, ganz besondere Verdienste erworben um die Erschliessung neuer Verwendungsgebiete; denn, wie eingangs erwähnt, muss ein eigentlicher Markt für die beiden Gase erst noch geschaffen werden. Der Garuti'sche Erfindungsgedanke beruht auf einem metallenen Diaphragma, das an seinem unteren Ende mit Perforationen versehen ist und die Flüssigkeit in den verschiedenen Abteilungen leicht kommunizieren lässt, ein Vermischen der Gase jedoch verhindert, solange der Gasdruck eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Wird hierauf nicht strikte Obacht gegeben, so kann allerdings das schönste Knallgasgemisch entstehen. (Vergleiche Mitteilung in der Zeitschrift für komprimierbare und flüssige Gase. Heft 4 u. 5. VI. Jahrgang.) Damit das Metalldiaphragma nicht zu einer bipolaren, gasentwickelnden Elektrode wird, ist unbedingt erforderlich, dass die Badspannung eine gewisse Grenze (etwa 3,4 Volt) nicht überschreitet. Der Apparat ist mit einem rechtwinkligen Bleikasten ohne Deckel vergleichbar, mit der Oeffnung nach unten. Das Kasteninnere ist durch dünne, etwa 2 mm starke Eisenbleche in mehrere Abteilungen oder Zellen von parallelepipedischer Form geteilt. In diese Zellen ragen von unten her die ebenfalls aus Eisenblech bestehenden Anoden und Kathoden, die zur Abstandhaltung durch Holz- oder Ebonitkämme getrennt sind. Das Ganze sitzt in einem genieteten starken Eisenblechgehäuse. Zwei parallele Kammern über dem obern Teil des Apparates dienen dazu, vermittels kleiner Verbindungslöcher die entwickelten Gase aufzunehmen und weiter zu leiten. In der Praxis empfiehlt es sich nicht, das aus den Elektrolyseuren kommende Gas direkt, d. h. ohne Einschaltung eines Gasometers, an den Bestimmungsort zu leiten, ganz gleichgültig, welches System vorliegt. Die Anoden der Garuti'schen Apparate werden langsam zersetzt und müssen, je nach der Beanspruchung, nach 2—3 Jahren durch neue ersetzt werden. Die Aetzkali-Lauge hat die unangenehme Eigenschaft, aus der atmosphärischen Luft CO_2 zu absorbieren, wobei die sowieso nicht sehr hohe Leitfähigkeit der Lösung noch mehr heruntergedrückt wird; trotzdem ist die Betriebsspannung bei gleicher Leistungsfähigkeit der Apparate kleiner, als bei verdünnter Schwefelsäure (mit Blei als Elektrodenmaterial), da sich in diesem letzteren Falle eine elektromotorische Gegenkraft ausbildet, die natürlich zu überwinden ist.

Die Apparate nach System Schmidt sind Filterpressen nicht unähnlich und bestehen in der Hauptsache aus doppelpoligen, eisernen Elektroden, die alle hintereinander geschaltet sind. Am Rande gummierte Asbesttücher dienen als Isolatoren und Dichtungen, sowie für die Trennung der Gase. Die Vorderseiten der Elektroden kommunizieren mit einem den Wasserstoff abführenden Kanal, die Rückseiten mit einem zweiten Kanal, welcher für die Ableitung des Sauerstoffes bestimmt ist. Ein gemeinschaftliches Rohr führt den Elektrolyten zu. Die Apparate müssen etwa alle 6 Wochen auseinandergenommen und gereinigt werden; die Asbestdiaphragmen müssen ebenfalls von Zeit zu Zeit erneuert werden. Infolge der geringen Raumbeanspruchung eignet sich der Schmidt'sche Apparat hauptsächlich für Laboratoriumszwecke. Laut Prospekt liefert ein Apparat 168 Liter Wasserstoff und 84 Liter Sauerstoff pro Kilowattstunde und zersetzt hierbei 134 g Wasser.

Für die Apparate System Schoop ist die röhrenförmige Form der Elektroden charakteristisch, die an dem unteren Ende eine glockenartige Erweiterung aufweisen. Die Elektroden sind aussen mit Isolationsmaterial umkleidete Bleirohre, die in Gruppen von 2, 4, 6, 8 u. s. f. parallel geschaltet eingebaut sind. Um die stromempfangende Oberfläche zu vergrössern, sind in die Glocken Bleikörper mit sternartigem Querschnitt eingegossen.

Ein Rohr kann dauernd mit 25 Ampère belastet bleiben, wobei stündlich 5,22 Liter Sauerstoff und 10,44 Liter Wasserstoff frei werden. Die Betriebsspannung für jede Zelle, welche nach einiger Betriebszeit infolge der Bildung von Bleisuperoxyd auf der positiven Elektrode einen Akkumulator mit ge-

ringer Kapazität darstellt, beträgt 3,3 – 3,6 Volt; es können somit bei einer 110 Volt-Anlage ca. 30 solcher Zellen hintereinander geschaltet, direkt ans Netz angeschlossen werden. Um zu verhindern, dass Strom aus den Zellen an das Netz zurückfliesst, muss in die Zuleitung ein Minimalausschalter eingebaut werden. Zur Verbindung der Sammelrohre mit den Ableitungsrohren kommen Kautschukschläuche mit Einlage in Verwendung. Wie diese skizzenhafte Beschreibung der Schoop'schen Apparate erkennen lässt, wird die Verwendung von Diaphragmen ganz umgangen, sodass das System bezügl. der Betriebssicherheit allen Anforderungen Genüge leistet und die Entstehung von knallgasartigen Gemischen absolut ausgeschlossen ist, was von den andern System keineswegs behauptet werden kann.

Der Druck, unter dem die Gase entstehen, hängt von der Länge der Bleielektroden ab, kann also in gewissen Grenzen beliebig gewählt werden. In den bis jetzt angefertigten Apparaten beträgt der Gasdruck 60—70 cm Wassersäule, so dass eine weitere maschinelle Kompression nicht benötigt wird und die Gase den Brennern direkt zugeführt werden können. Nach den von der Lizenzträgerin des Schoop'schen Systemes, den Kölner Akkumulatoren-Werken angestellten Dauerversuchen liefert eine elektrische PS.-Stunde 48,75 Liter Sauerstoff und 97,5 Liter Wasserstoff, d. h. für einen cbm Knallgas ist ein Energieaufwand von 6,2 bis 6,8 PS.-Stunden erforderlich. Die Gase sind ideal rein, jedoch ist der Sauerstoff stark ozonhaltig, was bei saurem Elektrolyt nicht zu umgehen ist.

Die Wartung einer Schoop'schen Anlage besteht in dem Nachfüllen von reinem Wasser, was alle 8 Tage einmal zu geschehen hat.

Aehnlich wie in Leuchtgaszentralen, sind auch in den Sauerstoff- und Wasserstoffwerken entsprechend dimensionierte Gasometer vorgesehen, um schwankenden Verbrauch auszugleichen und Tag- und Nachtbetrieb zu ermöglichen. Die Gasbehälter stehen mit den Kompressoren in Verbindung, welche die Gase auf etwa 125 Atmosphären pressen.

Die für komprimierbare oder flüssige Gase bestimmten Stahlflaschen haben Aehnlichkeit mit Shrapnellgeschossen und werden in den verschiedensten Grössen hergestellt. Nach einzelnen Verfahren werden nahtlose Flaschen hergestellt (Mannesmann'sches und Erhardt'sches Pressverfahren). Das Gas wird den Flaschen nicht direkt entnommen, sondern durch Vermittlung von Reduzierventilen (Fig. 115), die auf den Flaschenköpfen vermittels der Verbindungsmutter N aufgeschraubt werden.

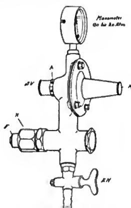


Fig. 115. Reduzierventil mit Manometer 0—3 Atm. zeigend.

Zur guten Abdichtung wird der Fiberring F befeuchtet. M ist eine Regulierschraube für den Arbeitsdruck, A ein Sicherheitsventil, KH ein Gashahn, an dem ein Gummischlauch befestigt wird. Die Reduzierventile dürfen unter keinen Umständen mit Oel oder Fett geschmiert werden, vielmehr ist hierzu Wasser zu gebrauchen, das event. mit $^1/_3$ Glyzerin vermischt ist.

Wer sich für Kompressionsanlagen und den Betrieb mit Stahlflaschen interessiert, den gestatte ich mir auf die Broschüre des Verfassers: Die industrielle Elektrolyse des Wassers, Stuttgart 1901, aufmerksam zu machen; hierauf weiter einzutreten, gestattet leider der Raum nicht.

Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Als Verwendungsgebiete von Wasserstoff und Sauerstoff sind folgende zu nennen:

1. Therapie (Chloroform-Sauerstoff-Narkose, Wiederbelebung von Erstickten und Ertrunkenen, Seekrankheit und Kater (!).
2. Löten und Schweissen der verschiedensten edlen und unedlen Metalle.
3. Aëronautik.
4. Glasfabrikation.
5. Beleuchtung (Scheinwerfer, Drummont'sches Kalklicht).

6. WissenschaftlicheLaboratorien(Spektralanalyse, Lötrohr- und Glühversuche).

Diese Zusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, hingegen sind hierdiejenigenVerwendungsgebieteaufgezählt, die gegenwärtig von praktischer Bedeutung sind oder zum wenigsten in kurzer Zeit zu Bedeutung gelangen werden. Im Uebrigen werde ich mich auf eine Besprechung des Löt- und Schweissverfahrens vermittels der Knallgasflamme beschränken, von sämtlichen Anwendungen wohl die weitaus wichtigste.

Das reine Knallgas besteht bekanntlich



Fig. 116. Löten mit der Knallgasflamme.

aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff und verbrennt bei einer so enormen Temperatur, dass die Knallgasflamme für alle möglichen Löt- und Schweissarbeiten in hohem Masse geeignet ist. Die durch Verbrennung von Wasserstoff in reinem Sauerstoff theoretisch erreichbare Temperatur berechnet sich zu 6700°. Durch Dissoziation des Wasserdampfes wird jedoch die Verbrennungstemperatur auf 2500 bis 3000° erniedrigt, d. h. immer noch eine recht respektable Temperatur, die dem des elektrischen Lichtbogens nahe kommt und die noch genügt, Platin, Kupfer, Eisen mit Leichtigkeit zu schmelzen. Beim technischen Verbrennungsprozess darf das Knallgasgemisch nicht das theoretische Mengenverhältnis 1:2 aufweisen, da es zweckmässig ist, der Flamme

reduzierende Eigenschaften zu erteilen und der Luftsauerstoff sich an der Verbrennung ebenfalls beteiligt. Für die meisten Lötarbeiten nimmt man 4 Teile Wasserstoff auf 1 Teil Sauerstoff.

Die elektrische Schweissung hat keineswegs das gehalten, was man sich von ihr versprochen hatte, und zwar aus verschiedenen Gründen. Der schwerwiegendste Nachteil des elektrischen Verfahrens liegt wohl darin, dass die meisten Metalle durch die Behandlung mit dem elektrischen Lichtbogen wegen der mit Kohlenstoff gesättigten Flammenbogen-Atmosphäre eine mehr oder weniger ausgesprochene, ungünstige Veränderung ihrer Konstitution und Struktur erleiden; Eisen z. B. wird glashart und lässt sich nicht mehr bearbeiten. Meines Wissens hat sich keines der verschiedenen elektrischen Verfahren (Bernados, Hoho und Lagrange, Volter) in grossem Massstabe in der Industrie einbürgern können.

Zum Unterschied der elektrischen Verfahren ist mit der Knallgasflamme jede Löt- oder Schweissoperation sozusagen an jedem Orte und in sehr kurzer Zeit ausführbar und mit nicht besonderen Schwierigkeiten verbunden, da hierzu lediglich zwei Gasflaschen, zwei Ventile sowie ein Lötrohr nötig sind. Die Flammen kann man nach Belieben oxydierend oder reduzierend einregulieren, ebenso kann die gewünschte Temperatur- und Flammenlänge strikte eingehalten werden, was beim elektrischen Flammenbogen unmöglich ist.

In der beistehenden Abbildung, Fig. 116, sehen wir einen Arbeiter, der damit beschäftigt ist, ein Fass aus Eisenblech zu löten. Schutzbrillen, ohne die man sich beim elektrischen Löten schwere Verbrennungserscheinungen zuziehen kann, sind bei der Verwendung von Knallgas nicht erforderlich.

Bei den meisten Metallen kann die Lötung autogen, d. h. ohne Zuhilfenahme eines Lotes ausgeführt werden, was für viele Zwecke als ein enormer Vorteil zu betrachten ist.

Die Praxis hat darauf hingewiesen, dass die beiden Gase mit Rücksicht auf die Betriebssicherheit erst kurz vor der Flamme gemischt werden; man kann allerdings auch das fertige Knallgas zum Lötrohr leiten, aber man muss sich dann immer auf ein Zurückschlagen der Flamme gefasst machen. In dem einen und andern Fall ist sehr wichtig, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Entzündung des Knallgases fortpflanzt, überwiegt; d. h. die Mündungsöffnung des Brenners ist jeweilen der Flammengrösse und dem Gasdruck anzupassen. Für kleinere Lötarbeiten sind sog. »Sparhähne« im Gebrauch, welche derart beschaffen sind, dass die Flamme selbstthätig gedrosselt wird, sobald man den Löthahn aus der Hand legt; hierbei wird die Sauerstoffzufuhr durch Zurückschnellen eines mit einer Feder versehenen, als Absperrventil dienendes Hahn-

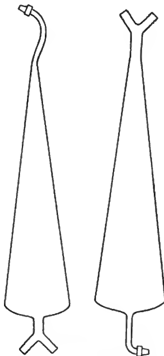


Fig. 117. Knallgasbrenner mit grosser Mischkammer.

küken ganz abgeschnitten, der Wasserstoff hingegen so gedrosselt, dass eine kleine Dauerflamme eben unterhalten wird. Für grössere Lötarbeiten sind Lötrohre von der in Fig. 117 wiedergegebenen Form in Gebrauch. Wie man aus den Abbildungen ersehen kann, sind bei diesen Lötrohren grosse Mischkammern vorhanden, die eine gute Vereinigung der beiden Gase gewährleisten und an der Mündung somit ein homogenes Gasgemisch austreten lassen.

Da es immerhin einmal passieren kann, dass die Flamme in die Mischkammer hinein-

schlägt, wobei ein ganz respektabler Knall erfolgt, ist es ratsam, die Schläuche nie mit Schnur u. dergl. festzubinden. Die Schläuche fliegen dann einfach ab, ohne dass weiteres Unheil angerichtet werden könnte.

Für sehr grosse Flammen sind auch Mischbrenner im Gebrauch, bei denen das eine Gas auf das andere eine saugende Wirkung ausübt, wobei eine Gasdiffusion in den Leitungen vermieden wird. Die Gase treten durch eine Düse aus, in welcher zwei parallel laufende enge Kanäle sich befinden. Jedes Gas, das einen höheren Druck hat als das andere, saugt also dieses an. Die saugende Wirkung hängt also von dem Verhältnis der beiden Ausströmungsgeschwindigkeiten ab.

Merkwürdigerweise wird auch heute noch vielerorts die Bleilötung[1]) mit der Wasserstoff-Luftflamme ausgeführt, wobei der Wasserstoff mit Zn und H_2SO_4 erzeugt und dem so bereiteten Gas atmosphärische Luft beigemengt wird. Dieses Verfahren ist nicbt nur sehr teuer, sondern auch lästig und unsauber. Unrationell ist diese Flamme deshalb, weil der Stickstoffballast der Luft unnütz miterhitzt werden muss und hierdurch die Oekonomie des Verbrennungsprozesses enorm heruntergedrückt wird. Aus dem gleicben Grunde ist einleuchtend, warum bei Benutzung von Knallgas (mit gepresstem H und O in Stahlflaschen) die Zeitersparnis besonders für grössere Arbeiten eine ganz ausserordentlicbe ist. Ganz ausgezeichnet gelingt mit der Knallgasflamme das Vertikallöten mit Blei, wie es bei den Schwefelsäurekammern häufig bewerkstelligt wird.

Das Löten von Aluminium hat bis auf die jüngste Zeit erhebliche Schwierigkeiten gemacht, geht jedoch mit der wasserstoffreichen Knallgasflamme leicht von statten. Auf der Pariser Weltausstellung waren derartig gelötete Aluminiumstücke in den verschiedensten Dimensionen vorgefübrt worden. Den mit Knallgas gelöteten Aluminiumnähten wird grosse Widerstandsfahigkeit nacbgerübmt.

Obwohl nicht hierher gehörend, sei hier ein Versuch erwähnt, der sicher ein gewisses Interesse beanspruchen darf und sich vorderhand für Demonstrationszwecke gut eignen dürfte. Es ist mir nämlich gelungen, die Knallgasflamme unter Wasser beliebige Zeiten brennend zu erhalten, und es gewährt einen ganz eigentümlichen Anblick, die beiden feindlichen Elemente sich so gut vertragen zu sehen. Der Versuch gelingt nur bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmassregeln und bei Verwendung geeigneter Brennerspitzen. Ebenso muss das geeignete Mischverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff zuerst ausfindig gemacht werden. Von der Flammenzone steigen eine Menge kleiner brennbarer Bläschen auf, die vielleicht aus dissoziiertem Wasserdampf bestehen. Es ist ohne weiteres verständlich, dass z. B. ein derart betriebener Dampfkessel einen kolossalen Nutzeffekt aufweisen würde; vorderhand sind jedoch die nötigen Gase noch viel zu teuer, als dass an einen solchen Dampfkesselbetrieb gedacht werden könnte.



Fig. 118. Mit der Knallgasflamme gelötetes Stück aus Eisenblech.

Sehr hübsch gelingt die Lötung von Kupfer-, Eisen- und Messingblechen vermittels der Knallgasflamme, wenn auch hierbei die mehr oder weniger grosse Uebung des Löters mitspricht. Stücke von der kompliziertesten Form (vergl. Fig. 118) lassen sich unvergleichlich schöner löten, als dies bei der üblichen Hartlötung möglich ist und vor allem viel rascher und ohne Zuhülfenahme eines fremden Metalles, das in den meisten Fällen einen anderen Ausdehnungskoeffizienten bat, als das Arbeitsstück. Genaue Streck- und Biegeversuche an gelöteten, 2—8 mm starken Eisenblechen in Brüssel und Glasgow haben bewiesen (vergl. untenstehende Tabelle), dass das Material keineswegs leidet und das Verfahren also für eine ganze Reihe von Anwendungsgebieten der Praxis anwendbar ist. So sind von der Société Oxhydrique in Brüssel mit gutem Erfolge mit der Knallgasflamme defekte Röhrenkessel repariert worden. Eine weitere Anwendung findet das

[1]) Vergl. auch Z. f. E., Wien 1901, Heft 18. M. U. Schoop: Ueber das Bleilöten mit komprim. Wasserstoff und Sauerstoff.

Knallgasgebläse wegen der sehr hohen Temperatur für die Ausbesserung von Gussfehlern bei Bronze- oder Stahlguss. Handelt es sich z. B. um die Ausbesserung einer Gussblase in einem Façonstück, so wird die betreffende Stelle stark erwärmt und nun die Blase mit weichem, vorher flüssig gemachtem Eisen ausgegossen. Gänzlich wertlose Stücke können auf diese Weise wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Ergebnisse von Versuchen mit gelöteten Eisenblechen, angestellt in der staatlichen Materialprüfungsanstalt in Malines (Belgien.)

Dicke des Eisenbleches in mm	Bruchbelastung von ungelötetem Eisenblech.	Bruchbelastung von gelötetem Eisenblech.
1	33,0 kg pro mm²	42,0 kg pro mm²
3	38,4 » » »	38,0 » » »
5	44,0 » » »	36,6 » » »
8	42,3 » » »	31,5 » » »

In den Werken von Krupp und den Kaiserlichen Werften werden Panzerplatten an den Stellen, wo später Nietbolzen eingesetzt werden sollen, mit der Knallgasflamme erhitzt und warm angebohrt.

Bekannt ist die Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff zur Erzeugung des Drummont-Lichtes. Als der Krieg zwischen Amerika und Spanien stattfand, wurden die Gase, die englischer Herkunft waren, für die Schiffsscheinwerfer in grossem Massstabe. gebraucht. Versuche, Auerbrenner mit Wasserstoff und Luft zu betreiben, sind sehr günstig ausgefallen, wenn auch die Ventilfrage noch nicht ganz befriedigend gelöst ist. Leitet man reinen Wasserstoff in einen Auerbrenner und zündet die Flamme an, so beobachtet man bei einem Ueberschuss von Wasserstoff, dass der Strumpf kaum zum Glühen kommt; wird jedoch die Wasserstoffzufuhr so einreguliert, dass unter Zuhülfenahme der atmosphärischen Luft ein Maximum von Hitze erreicht wird, so erstrahlt der Strumpf in blendender Lichtfülle. Bei Zuführung von etwas Sauerstoff erhält man ein Licht, das mit dem einer Bogenlampe ohne weiteres konkurrieren kann. Vom gesundheitlichen Standpunkte aus betrachtet, ist das Wasserstofflicht das beste Gaslicht, da keine Kohlensäure erzeugt und kein Sauerstoff der Luft entzogen wird.

Seitdem die Linde'sche Gesellschaft industriellen Sauerstoff auf den Markt bringt, ist der Preis dieses Gases sehr erheblich zurückgegangen. Vor wenigen Jahren wurde der Kubikmeter Sauerstoff noch zu 8 bis 10 Mk. verkauft; heute ist Sauerstoff und Wasserstoff zu 4,50 Mk. bezw. 2 Mk. erhältlich. Bei sehr grossen Abschlüssen wird noch ein Rabatt bewilligt.

Das Vorhergehende lässt erkennen, dass die beiden Gase berufen sein werden, in absehbar kurzer Zeit in der Industrie eine bedeutsame Rolle zu spielen, besonders wenn es noch gelingen sollte, dieselben auf elektrolytischem, chemischem oder physikalischem Wege ausserordentlich billig herzustellen.

DIE ROLLE DES KOHÄSIONSDRUCKES, DES DOPPLERSCHEN UND DES WEBERSCHEN GRUNDGESETZES IN DER THEORIE DER ELEKTROLYSE.

Von *Rudolf Mewes*, Ingenieur und Physiker.

I. Allgemeine Vorbemerkungen.

In der Theorie der Elektrolyse macht sich dank der zahlreichen Arbeiten, welche in den letzten Jahren von Theoretikern und Praktikern wie Dr. Bucherer, Dr. Gross, Professor Dr. Christy, Max Frank, Dr. Krüger und Dr. Gustav Platner veröffentlicht worden sind, gegenüber der von Nernst, Ostwald und deren Anhängern vertretenen Ionen-Theorie die rein mechanische Auffassungsweise, wie z. B. in der Schrift von Dr. Platner »Die Mechanik der Atome« (Verlag von M. Krayn. 1901) zugleich mit einer wirklich treffenden Kritik der Mängel der Ionentheorie, insbesondere des Nernstschen materiellen, imponderablen Elektrons, immer mehr und mehr Bahn; vor allen Dingen wird mit Recht in allen diesen Arbeiten im letzten Grunde der elektrolytische Vorgang als ein Arbeitsvorgang mechanischer Art angesehen und daher bei der Behandlung dieses Problems auf die allgemeine

Arbeitsgleichung zurückgegriffen. Bevor jedoch eine derartige rein mechanische Erklärung der Elektrolyse versucht werden kann, ist es, wie ja auch Platner a. a. O. S. 87 betont, nötig, »sich sowohl über die Beschaffenheit eines Elektrolyten, als auch das Wesen der elektrischen Kraft gründlich zu informieren«. Dies hat Platner in seiner Schrift, wie sich weiter unten zeigen wird, in der That gründlich gethan.

Bevor ich hierauf und im Anschluss daran dann auf das eigentliche Ziel der vorliegenden Arbeit lossteuere, liegt mir ob, die Schwächen der Ionentheorie kurz zu kennzeichnen. Da ich jedoch durch meine vielfachen Angriffe auf als richtig hingenommene, aber thatsächlich unrichtige physikalisch-chemische Theorien (siehe meine Arbeiten seit dem Jahre 1896 in der elektrochemischen Zeitschrift) gerade bei den Vertretern derselben Anstoss erregt habe, so will ich mich diesmal, da Herr Platner diese Kritik in so bündiger und leicht verständlicher Weise a. a. O. gegeben hat, darauf beschränken, auf die betreffenden Bemerkungen auf S. 86 u. 87 seiner gehaltreichen und lesenswerten Schrift hier nochmals hinzuweisen.

Im Anschluss an das sogenannte Ostwald'sche Verdünnungsgesetz und die verschiedenen, von Rudolphi, van t'Hoff und von Nernst gegebenen Formulierungen dieses Gesetzes führt Platner folgendes aus:

»Da die Richtigkeit der Nernst'schen Formel von anderer Seite (Arrhenius) bestritten wird, so ist damit auch nichts gewonnen, und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bleibt nach wie vor ein Schmerzenskind der Theorie.

Bei der Auflösung spaltet sich also angeblich ein der Konzentration umgekehrt proportionaler Teil der Moleküle des gelösten Stoffes in seine Ionen, zugleich erhält jedes Ion, respektive jede Valenz eine Ladung von 96465 Coulomb negativer oder positiver Elektrizität. Der Vorgang bei der Elektrolyse soll dann darin bestehen, dass die den Elektroden zugeführte Elektrizität sich mit der entgegengesetzten der zugewanderten Ionen ausgleicht und letztere unelektrisch abgeschieden werden.

Auf den ersten Blick mag diese Auffassung viel Bestechendes haben. Bei genauer Prüfung erkennt man bald, dass sie unhaltbar ist, sie führt zu einer ganzen Reihe von unlösbaren Widersprüchen und Kollisionen mit anerkannten Gesetzen der Physik, von denen einige hier erwähnt werden mögen. Sinkt in einer konzentrirten Lösung bei der Elektrolyse die Ionenkonzentration infolge der Abscheidung an den Elektrolyten, so sollen neue Moleküle sich in geladenen Ionen spalten; das heisst doch nichts anderes, als dass im Elektrolyten in der Form von Ionenladungen dieselben Mengen von Elektrizität erzeugt werden, wie von der stromliefernden Maschine in derselben Zeit, nur von letzterer unter Verbrauch einer entsprechenden Menge anderer Energie, im Elektrolyten aber aus nichts. Da ein hierfür heranzuziehender Energieverbrauch nicht nachweisbar, liegt also ein offenbarer Verstoss gegen das Gesetz von der Erhaltung der Kraft vor.

Ein Transport der Elektrizität, welche den Elektroden zugeführt wird, durch den Elektrolyten hindurch findet nach der Theorie nicht statt. Ein solcher muss aber unbedingt stattfinden, wenn mehrere Elektrolysiergefässe hinter einander geschaltet werden oder ein Durchgang der Elektrizität durch mehrere galvanische Elemente hindurch vorliegt. Es müssen entweder die Zersetzungen im Widerspruch mit dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft, d. h. spontan stattfinden oder ein Transport von Elektrizität neben den geladenen Ionen angenommen werden, und wo bleibt dann das Faraday'sche Gesetz? Die Ionenladung ist überflüssig.

Die primäre Abscheidung des Wasserstoffs in gewissen Fällen findet keine Erklärung. Die ohnehin sehr geringe Dissoziation des Wassers soll nach der Theorie bei den Lösungen noch zurückgehen, kann also nicht für diesen Prozess herangezogen werden, und einen Unterschied zwischen Ionen, welche den Transport der Elektrizität, wohlverstanden der im Elektrolyten entstandenen, vermitteln, und denen, welche abgeschieden werden, für spezielle Fälle machen zu wollen, ist eine durch nichts zu rechtfertigende Willkür. Wollte man diese Annahme verallgemeinern, so verlöre die Theorie allen Boden.

Warum die angenommene Zersetzung eintritt, wo die dazu nötige Energie herkommt, warum die Ionen ihre Ladungen unbegrenzt lange unverändert behalten, weshalb sie mit diesen enormen Ladungen nicht kollidieren, weshalb sie dieselben nur an die Elektroden abgeben, sind weitere Fragen, auf deren Beantwortung einfach verzichtet wird.

Dass damit die seitherigen wohlbegründeten Anschauungen der Chemiker geradezu auf den Kopf gestellt werden,

dass die thermochemischen Daten, sowie die Thatsachen der Chemie darauf hinweisen, dass bei der Auflösung ganz andere Prozesse als die angenommenen stattfinden, wird unbeachtet gelassen. Wie sich die Sache bei Lösungen in anderen Lösungsmitteln beim geschmolzenen oder festen Elektrolyten gestaltet, bleibt unaufgeklärt. Die Haftintensität (le Blanc), Elektroaffinität, das materielle, imponderable Elektron (Nernst) sind die Nothelfer dieser Theorie. Für jedes Problem, welches gelöst werden soll, schiessen wie bei den Köpfen der Hydra mehrere neue auf. Das ist dann doch ein sicheres Zeichen dafür, dass man mit dieser Theorie auf ein falsches Geleise geraten ist.«

Ob auf die vorstehende wirklich gelungene Kritik die Vertreter dieser Theorie zu antworten geruhen werden, muss ich bezweifeln; denn die Arbeiten eines »homo novus« — ein solcher ist Platner wohl sicher, weil er andernfalls sich nicht an die führenden Meister der modernen theoretischen Chemie herangewagt haben dürfte — können ja ohne Gefahr unbeachtet bleiben, da die grosse Schar der Schüler ohne weiteres auf die Worte des Meisters heute mehr denn je schwört. Mit Rücksicht hierauf ist der Mut des Verfassers um so höher anzuschlagen, in scharfen Worten vorhandene Schäden aufzudecken und zur Lösung des Problems gangbare Bahnen zu eröffnen.

Insbesondere muss dem Verfasser rückhaltlos darin beigestimmt werden, dass eine brauchbare und einwandfreie Theorie der Elektrolyse nur durch eine allseitige Erforschung des Wesens der Elektrolyten und der elektrischen Kraft sowie durch eine gesicherte Kenntnis der Mechanik der Atome begründet werden kann. Handelt es sich doch bei der Elektrolyse im Grunde genommen nur um einen Sonderfall der Mechanik der Atome, nämlich um die Ueberwindung der Kohäsion oder besser des Kohäsionsdruckes der Atome, der Radikale unter einander und gegen einander durch den mittelst der elektrischen Schwingungen erzeugten Gegendruck. Die wichtigsten, zur Lösung des vorliegenden Problems dienenden Grundgesetze werden in der Schrift von Platner »Die Mechanik der Atome«, wenn auch nur in nebensächlichen Bemerkungen, klar und deutlich erwähnt. Da diese Grundgesetze von mir in der elementaren Physik des Aethers, Teil I und II, und in meinen späteren Arbeiten in der elektrochemischen Zeitschrift eingehend begründet sind, so mag hier nur kurz auf die betreffenden Sätze aus der Platner'schen Schrift hingewiesen werden, wobei diejenigen Stellen, welche sich mit den von mir aufgestellten Grundgesetzen vollkommen decken, durch gesperrten Druck gekennzeichnet sind.

»Was zunächst den Elektrolyten anlangt, so unterscheidet er sich von den bisher betrachteten Medien, nämlich Dielektrika und metallischen Leitern, ganz wesentlich. Bis auf den Beweis des Gegenteils muss man annehmen, dass die Atome der Metalle auch in ihren chemischen Verbindungen und sonst ihre charakteristischen Eigenschaften beibehalten, wenn dieselben auch durch die äusseren Umstände mehr oder weniger in ihrer Entfaltung beschränkt werden können.«

Der letzte Satz ist nur eine besondere Anwendung des von mir in T. I der „Physik des Aethers", S. 1, aufgestellten dritten Grundgesetzes aller Materie: »Drittens müssen die Atome ihre sämtlichen Grundeigenschaften unter allen Umständen qualitativ und quantitativ unverändert beibehalten, mögen sie sich miteinander vermischen oder auch zu chemischen Verbindungen oder zu grösseren Atomkonglomeraten vereinigen", und unterscheidet sich nur dadurch von meinen Ausführungen, dass die Beweislast dem Gegner nach dem bekannten Kant'schen Rezept zugeschoben wird.

Dagegen dürften die nachstehenden Ausführungen erst durch folgerichtige Bezugnahme auf die Absorptionstheorie der elektrischen Schwingungen (Sellmeier'sche Absorptionstheorie) mechanisch vollständig begreifbar werden: „Nun sieht man aber, wie die Metallatome im gelösten Elektrolyten, im geschmolzenen, wo sie mit den verschiedensten anderen Elementen verbunden sein können, und endlich auch unter Umständen im festen Elektrolyten sich stets an der Kathode sammeln. Es muss dies also eine denselben an sich anhaftende Eigentümlichkeit sein, da sie unter so verschiedenen äusseren Bedingungen auftritt, keineswegs hat man darin eine besondere Eigenschaft der Lösungen zu erblicken. Es beruht dieses Verhalten auf ihrer Fähigkeit, welche auch sonst sie zu guten Leitern macht, nämlich wegen ihrer freien Beweglichkeit, die elektrische Kraft leicht anzunehmen. Da man nur eine Art der Elektrizität anerkennen kann, nämlich die negative, so wird ihnen diese von der Kathode aus mitgeteilt.

Der Elektrolyt kann demnach für die elektrische Kraft nicht als homogen betrachtet werden, vielmehr hat man es mit

der gleichmässigen Verteilung von leitenden Teilchen in einem Dielektrikum zu thun. Es lässt sich daher hier ein mechanisches Prinzip anwenden, welches, in Worten formuliert, etwa lautet: Wirkt auf ein System eine Reihe von Kraftimpulsen derartig ein, dass nicht alle Kraftpunkte gleichmässig beeinflusst werden, so kommt es zu Potentialdifferenzen, und das System arbeitet in sich selbst. Es kommt dadurch zu Aenderungen der räumlichen Beziehungen seiner Komponenten, d. h. in diesem Falle also bei der Elektrolyse zur Abscheidung bestimmter Bestandteile. Wie ein schwingender Körper andere nur unter ganz bestimmten Bedingungen (Resonatoren) zum Mitschwingen bringt, so sind auch Bestandteile eines gelösten Elektrolyten in ganz verschiedenem Grade befähigt, die elektrolytische Energie anzunehmen."

Obwohl Platner im Schlusssatz das Bild des schwingenden Körpers zur Erklärung des elektrolytischen Vorganges wählt, verlässt er doch die damit beschrittene richtige Bahn der Ableitung der Theorie der Elektrolyse aus der elektrischen Schwingungstheorie und wendet sich nunmehr der mathematischen Formulierung des richtig erfassten Vorganges durch die an sich nicht strenge Maxwell'sche Theorie der Elektrizität zu und gerät dadurch auf Abwege, welche hier nicht näher berührt werden sollen. Sicher und schneller wäre er zum Ziele gelangt, wenn er entsprechend dem im Anfang des Buches genommenen Anlauf durchweg die Wellentheorie seinen Deduktionen zu Grunde gelegt hätte.

Zu bewundern ist, dass ihm dabei die Bedeutung des Doppler'schen Prinzipes für die Erklärung der mechanischen Arbeitsleistungen der Aetherschwingungen nicht entgangen ist und von ihm gleich auf Seite 3 und 4 seines Buches in folgenden Worten ganz zutreffend gekennzeichnet wird: »Für bewegte Massen gewinnt das Doppler-sche Prinzip eine grosse Bedeutung. Dieses zuerst für Tonquellen festgestellte Gesetz, wonach bei Annäherung an eine solche der Ton höher, bei Entfernung tiefer erscheint, erklärt sich daraus, dass im ersteren Falle die Anzahl der Wellen, welche in der Zeiteinheit das Ohr treffen, grösser, im letzteren kleiner ist als im Zustand der Ruhe, und lässt sich natürlich auf jede Art von Wellenbewegungen anwenden. In der Astronomie dient es bekanntlich dazu, um die Art und Schnelligkeit der Bewegung der Himmelskörper spektroskopisch zu bestimmen.

Dem Einfluss der Bewegung hat für die Elektrodynamik Weber Rechnung getragen in der Formel:

$$c \cdot \frac{m \cdot m^1}{r^2} \left[1 - \frac{1}{h^2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{h^2}\, r\, \frac{d^2r}{dt^2}\right].$$

Tisserand (Comptes r., Bd. 75) untersuchte die Attraktion nach dieser Formel. Der Ausdruck hat lediglich eine empirische Bedeutung, der Wert eines Naturgesetzes kommt ihm nicht zu; dieses zu finden, bleibt der Zukunft vorbehalten. Mittelst der Poggendorf'schen Schwerkraftwage lässt sich nachweisen, dass die Gravitation zu ihrer Entwickelung ebenfalls Zeit gebraucht, indem ihr Druck abnimmt, sobald der Körper mit einer Beschleunigung nach abwärts sich bewegt, so dass bei einer Geschwindigkeit von 11000 m pro Sekunde ihre Wirkung überhaupt aufhören würde. Sie unterliegt also auch dem Doppler'schen Gesetze.«

Nach vorstehenden Ausführungen scheint Herr Dr. Platner meine Ableitung des elektrodynamischen Grundgesetzes von Weber aus dem Doppler'schen Prinzip nicht zu kennen; da ihm jedoch meine Schriften, in welchen dies Problem mehrfach behandelt worden ist, nicht ganz unbekannt sein dürften, so sind wohl gerade die in Frage kommenden Abschnitte übersehen worden. Nach jenen Entwickelungen ist das elektrodynamische Grundgesetz nicht ein rein empirisches Gesetz, sondern ein aus der Vibrationstheorie sich mit Hilfe des Doppler'schen Prinzipes ergebendes Naturgesetz, dessen Gültigkeit und Strenge sich nicht in Zweifel ziehen lassen dürfte.

Es steht daher nichts im Wege, gerade das elektrodynamische Weber'sche Grundgesetz auch auf die Atome und deren Anziehung anzuwenden und so die theoretische Grundlage für eine rein mechanisch vertiefte Theorie der Elektrolyse zu schaffen. Wie dies mit Hilfe dieses Gesetzes und der oben angeführten Grundgesetze der Atome unter Zuhilfenahme der Sellmeier'schen Absorptionstheorie und der in früheren Aufsätzen abgeleiteten allgemeinen Zustandsgleichung der Stoffe

$$(p + z)\,(v_t - x) = (p_0 + z)\,(v_0 - x)\,(1 + \alpha)^{T_t - T_0}$$

(siehe Elektrochemische Zeitschrift H. 6—8, 11. Jahrgang 1899; ferner Jahrgang 1900, H. 10 u. s. w.) sich ohne besondere Schwierigkeit ermöglichen lässt, soll nach vorstehenden einführenden Bemerkungen im folgenden dargelegt werden.

(Fortsetzung folgt.)

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*,
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

(Fortsetzung.)

Girard-Street'scher Ofen.

In den Oefen verschiedener Form, die von Girard und Street konstruiert sind, stehen die zu behandelnden Stoffe nicht in direktem Kontakt mit dem Lichtbogen.

Zunächst hatten die Erfinder einen Apparat geschaffen, der als erster Grundtyp zu betrachten ist und in dem die behandelte Masse zwar fest bleibt, aber mit dem Bogen in direktem Kontakt steht; dieser Ofen war für die Umwandlung von Kohle in Graphit bestimmt (Fig. 35. Heft 3. S. 61).

Die zweite Grundform (Fig. 119) wurde für das Erhitzen pulverförmiger Substanzen

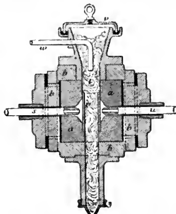


Fig. 119. Ofen Girard & Street, 2. Type.

geschaffen, die nicht schmelzen. Eine Heizkammer besteht aus einer Röhrenkohle *R*, die zugleich als Gefäss und als Bogenelektrode dient. Der Heizeffekt wird vermittelst zweier Bögen oder verschiedener Bogengruppen, die hintereinander geschaltet sind, erzielt.

Wenn die Substanzen nach ihrem Durchgange durch die Heizkammer oder den Tiegel *z* ins Schmelzen geraten können, so wendet man die dritte Form (Fig. 120) an; diese Anordnung zeigt eine Ausflussöffnung *Z*, die so eingerichtet ist, dass trotz dieser Oeffnung die besonderen Gase im Innern des Ofens zurückgehalten werden können.

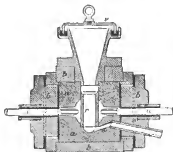


Fig. 120. Ofen Girard & Street, 3. Type.

Die vierte, im Jahre 1894 geschaffene Form ist auf dem Prinzip der rotierenden Bögen basiert.

Der Bogen wird der Wirkung eines Magnetfeldes ausgesetzt, so dass er mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit um die Oberfläche des Tiegels einerseits und die der geeignet angebrachten zweiten Elektrode andrerseits rotiert (Fig. 121).

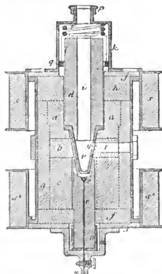


Fig. 121. Ofen Girard & Street, 4. Type.

Diese Vorrichtungen ermöglichen die Erreichung einer maximalen Ausnützung der erzeugten Wärme und einer gleichmässigen Wärmeverteilung. Letzterer Punkt ist von einigem Interesse mit Bezug auf die Erhaltung der Tiegel.



Fig. 122. Ofen Girard & Street, 5. Type.

Fig. 122 zeigt eine Vorrichtung, mit der man einen im Innern der beiden Röhren *a* und *b* angebrachten Tiegel erhitzen kann. Der Bogen geht am Ende beider Röhren über und rotiert dieses Ende unter der Einwirkung eines mit Dreiphasenstrom erzeugten Drehfeldes.

Dieses Heizsystem hat es ermöglicht, in einigen Minuten das Schmelzen eines Platinblocks von 25 Gramm zu bewirken und ebenso auch die Reduktion von Mangan-, Uran-, Vanadiumoxyd, sowie von Wolframsäure.

Der benutzte Strom war zu 80 Amp. und 110 Volts.

Ducretet'scher Ofen.

Dieser Apparat ist besonders für Untersuchungen und Laboratoriumsversuche bestimmt (Fig. 123). Er ist derartig eingerichtet, dass die Schmelz- u. Reduktionserscheinungen direkt beobachtet werden können; die Wände des Ofens sind nämlich mit abnehmbaren, mit Glimmer überzogenen Verschlüssen versehen.

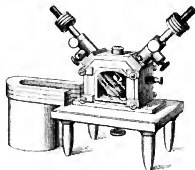


Fig. 123. Ofen Ducretet.

Was die Form des Ofens anbelangt, so erinnert diese an den 6. Grundtyp der Minet'schen Oefen, die im Jahre 1891 im Conservatoire des Art. et Métiers geprüft worden sind.

Mit einem Strom von 12 bis 30 Amp. und 55 bis 70 Volt erhält man mit der kleinen Form die Reduktion von Oxyden und das Schmelzen der schwerschmelzlichsten Metalle in für chemische Versuche genügenden Mengen.

2. Abteilung. — Der Lichtbogen steht mit der behandelten Substanz in Berührung.

Diese Abteilung zerfällt in drei Klassen, je nachdem die Substanzen in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande auftreten.

1. Klasse. — Der Angriffspunkt des Stromes ist ein fester Körper.

Zu dieser Klasse ist nur der Girard-Street'sche Ofen erster Form zu rechnen, der aus dem Jahre 1892 datiert und der (Fig. 35. Heft 3. S. 61) in der historischen Uebersicht besprochen worden ist. Wie wir wissen, war er für die Umwandlung von Kohle in Graphit bestimmt. Letzterer tritt im Anfang in Form von rechteckigen Stangen auf; der Girard-Street'sche Ofen erster Form ist so eingerichtet, dass er diese Stange vermittelst des Lichtbogens erhitzt, indem er dieselbe in Drehung versetzt und mitten in den Bogen hineinbringt.

Bei der auf Fig. 35 a. o. O. dargestellten Form besteht der Stromkreis aus dem zu erhitzenden Stücke einerseits und der Kohle andrerseits.

Der Bogen geht zwischen den beiden Elektroden über, bleibt im Raume an ein und derselben Stelle, trotz der fortschreitenden Bewegung des Teiles *e*, und entsteht nacheinander an allen Punkten einer Generative des zu erhitzenden Stückes, dessen Spitze er auf sehr hohe Temperatur bringt.

Für den Fall, dass die Erhitzung in einer geeigneten Gasatmosphäre vorgenommen werden soll, geht das Stück *e* (Fig. 35 a. o. O.) durch Stopfbüchsen *g* und *h* beim Eintritt in den Ofen und beim Austritt aus demselben hindurch; die Elektrodenkohle *d* geht gleichfalls durch eine Stopfbüchse *P* hindurch.

Fig. 35 a. o. O. stellt den Fall dar, dass das zu erwärmende Stück der Wirkung eines einzigen Bogens ausgesetzt wird; im allgemeinen funktioniert der Ofen jedoch mit zwei Bögen hinter einander und dient den beiden Bögen als gemeinschaftliche Elektrode.

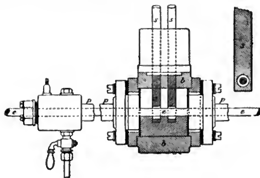


Fig. 124. Ofen Girard & Street.

Es ist manchmal von Interesse, die Wirkung des elektrischen Lichtbogens auf die zubehandelnden Substanzen gleichmässiger zu verteilen.

Girard und Street gelangen zu diesem Resultat, indem sie den Bogen im Inneren des Ofens rotieren lassen, in diesem Ofen ein geeignetes Magnetfeld bestimmen, wie wir dies bei der 4. Form gesehen haben, bei der pulverisierte oder geschmolzene Substanzen behandelt werden, ohne dass dieselben in direkter Berührung mit dem Bogen stehen. Dieses System ist ebenso auf die Behandlung von Stangen, Stäben und Drähten anzuwenden.

Der Stab oder die Stange *c* (Fig. 124), die der Behandlung unterworfen wird, geht durch ein oder mehrere Kohlen *S* hindurch, die im Inneren des Ofens angebracht und mit einer zu dem Stab oder der Stange konzentrischen Oeffnung versehen sind.

Der Bogen geht zwischen dieser Stange *c* und der oder den Kohlen *S* über. Man erzeugt ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien auf dem von dem Lichtbogen dargestellten Stromelement senkrecht stehen, indem man die äusseren Röhren des Ofens mit einer geeigneten Drahtwindung umgiebt, die von einem elektrischen Strom durchflossen wird.

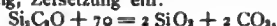
Unter der Einwirkung des so entstehenden Magnetfeldes rotiert der Lichtbogen in einer zu der Axe des Stückes *e* senkrechten Ebene und erhitzt dasselbe in allen Punkten seines Umfanges. (Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Die Oxydation von Siloxicon. E. G. Acheson. (Electrochemical Industry, I, No. 11, p. 373, Juli 1903.)

In Anbetracht des allgemeinen Interesses, mit dem die Mitteilungen der technischen Presse über die neue feuerfeste Substanz Siloxicon aufgenommen worden sind, hält Verfasser es für angezeigt, einen Irrtum richtig zu stellen, der hierbei unterlaufen ist.

Siloxicon ist nämlich nach neuerlichen Untersuchungen des Verfassers durchaus nicht unoxydierbar. Wenn man es auf 1460° C. oder darüber hinaus in einer eine grössere Menge freien Sauerstoffs enthaltenden Atmosphäre erwärmt, so tritt vielmehr, wahrscheinlich nach folgender Gleichung, Zersetzung ein:



$$Si_2C_2O + 7O = 2\,SiO_2 + 2\,CO_2.$$

Wenn das Siloxicon in Form eines Ziegels oder irgend einer anderen gegossenen Masse vorliegt, so erfolgt die Reaktion an der Oberfläche und erzeugt eine Art Glasur, die meistens infolge der Anwesenheit von Eisen leicht grün gefärbt ist.

Bei Abwesenheit freien Sauerstoffs, sowie in reduzierender Atmosphäre tritt keine derartige Zersetzung ein; die Temperatur kann auf den Bildungspunkt von Karborundum, d. h. angenähert auf 2300° C., erhöht werden, bevor irgendwelche Veränderung erfolgt. Wenn diese dann eintritt, so erfolgt dieselbe wahrscheinlich nach der Gleichung



$$Si_2C_2O = SiC + Si + CO;$$

es bleibt festes Karborundum, und die Dämpfe von Silicium und Kohlenmonoxyd entweichen.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass Karborundum, das 12 Jahre lang nicht für oxydierbar gegolten hatte, in ganz analoger Weise angegriffen wird. A. G.

Ueber den physikalischen Charakter der metallischen Niederschläge. Burgess und Hambueden (Elektrot. Ind., 03, 45, 355.)

Die Faktoren, die man, um dichte Niederschläge zu erzielen, in geeigneter Weise regulieren muss, sind: Chemische Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösung, Stromdichte und Zirkulation.

Was zunächst die chemische Zusammensetzung, den wichtigsten dieser Faktoren, anbelangt, so ist es ja bekannt, dass der Niederschlag eines Metalles verschiedenartig ausfällt, je nachdem es sich um die Lösung eines Nitrats, Sulfats, Chlorids oder anderen Salzes des betreffenden Metalles handelt. Auch kann man durch geeignete Zusätze häufig den Charakter des Niederschlages beeinflussen. So kann man z. B. durch Hinzufügung von Aluminiumsulfat zu Zinksulfat die Qualität des Zinkniederschlages ganz bedeutend verbessern. Eine ähnliche Wirkung lässt sich durch Hinzufügung einer ganz kleinen Menge Gelatine zu einer Nickelplattierungslösung erreichen. Allerdings giebt es bisher nur wenige Leitprinzipien, nach denen man sich bei der Wahl dieses Zusatzes richten könnte. Es scheint auch alles darauf hinzudeuten, dass die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung zu der Güte des Niederschlages in irgend welcher Beziehung steht. Eine interessante Beobachtung hat in dieser Richtung kürzlich C. J. Zimmermann gemacht, der feststellte, dass, je nachdem eine Zinksulfatlösung durch Auflösen von Krystallen von Zinksulfat in Wasser oder aber durch Auflösen von reinem Zink in verdünnter Schwefelsäure bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt war, der Zinkniederschlag ganz erheblich verschieden war. Aehnliche Beobachtungen sind auch an Eisensulfatlösung angestellt worden. Auch Kochen und darauffolgendes Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur kann den Charakter des Niederschlags ganz bedeutend beeinflussen.

Die Wirkung der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte ist sorgfältiger untersucht worden als die der chemischen und physikalischen Natur der Lösung. Bei dem Niederschlagen von Metallen ist es nicht nur von Wichtigkeit, dass der Ueberzug fest und gleichförmig ist und dass die Metallteilchen untereinander gut zusammenhängen, auch zwischen diesen Teilchen und den zu überziehenden Metallflächen muss gute Adhäsion stattfinden.

Der Umstand, dass gewisse Metallkombinationen für einander grössere Affinität besitzen als andere, wie dies sich bei der Darstellung von Metalllegierungen zeigt, scheint sich auch in der grösseren oder geringeren Adhäsion des Metallniederschlages an dem damit überzogenen Metall zu äussern. Vielfach begegnet man sogar der Ansicht, dass das feste Haften durch die Bildung einer wirklichen Metalllegierung an der Grenzfläche der beiden Metalle bedingt wird, eine Ansicht, die durch mikroskopische Untersuchung gewisser Niederschläge bekräftigt wird. Jedoch glauben die Verfasser nicht, dass man diese Legierungen als eine allgemeine Erscheinung ansehen dürfe; einmal nämlich sind viele Fälle guten Adhärierens bekannt, wo eine solche sich nicht nachweisen lässt, und ferner werden manche Niederschläge mit der Zeit loser, während das Haften im Gegenteil immer fester werden müsste, wenn wirklich eine Legierung vorläge, die ja immer weiter fortschreiten müsste. Einleuchtender erscheint es, dass die rein physikalische Kohäsion zweier Metallpartikelchen, die miteinander in Berührung kommen, der ausschlaggebende Faktor ist. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, für eine möglichst grosse Kontaktfläche zu sorgen, und so ist es auch zu erklären, dass an rauhen Oberflächen, die doch eine grössere wirksame Fläche darstellen als glatte, ein Metallniederschlag fester haftet als an anderen. Auch die Natur des Elektrolyten spielt hierbei eine wichtige Rolle, da eine an der zu überziehenden Fläche gut adhärierende Lösung natürlich in alle Poren und Spalten eindringt und dort einen Niederschlag bilden kann, während im anderen Falle der Niederschlag dieser Höhlungen überbrückt und daher nicht so gut haften kann. Man muss daher dafür sorgen, dass der Elektrolyt die Metallfläche gut »benetzt«. Die Molekularattraktion zwischen Metall und Lösung kann auch durch Zufügung gewisser löslicher Substanzen erhöht werden. Wenn man z. B. Aluminium in eine Kupferchloridlösung taucht, so ist der so erhaltene Niederschlag von Kupfer sehr wenig adhärierend; nimmt man aber eine alkoholische Lösung derselben Kupferverbindung, so bekommt man einen sehr festen Ueberzug.

Ganz allgemein nimmt die Adhäsion und Glätte von Metallniederschlägen mit der Zeit ab und wird die Oberfläche schliesslich rauh. Auch bilden sich vielfach Gruben oder Furchen, was dadurch vermieden werden kann, dass man die Lösung gehörig unterrührt. Durch die Anwesenheit von isolierenden Teilchen können ferner Durchbohrungen der Metallflächen entstehen; häufig kommt dies von Gasbläschen, die an der Oberfläche frei werden, weswegen man entweder durch Wahl einer geeigneten Lösung oder durch Schütteln und Rühren deren Bildung verhindern muss.

Ein fernerer Uebelstand, dem man häufig begegnet, ist der, dass (wie es besonders beim Abscheiden von Nickel sich fühlbar macht) der Niederschlag sich zusammen krümmt, wenn er eine gewisse Dicke überschritten hat oder wenn das Metall nachträglich erhitzt oder in anderer Weise behandelt wird. So nimmt man ja an, dass ein elektrolytischer Nickelüberzug auf einem Themometergefäss das Glas so stark zu komprimieren imstande ist, dass die Quecksilbersäule in die Hohe steigt. N.—

Schnellgalvanoplastik. (Helios XV, No. 27, 418.)

Das Wesen der Schnellgalvanoplastik besteht in der Verwendung heisser, sehr hoch konzentrierter Bader, die in ständiger Bewegung erhalten werden. Auf diese Weise ist es möglich,

ohne die feste, krystallinische Beschaffenheit des kathodischen Kupferniederschlages zu schädigen, mit der Stromdichte so hoch zu gehen, dass die Herstellung kräftiger Kupferniederschläge, insbesondere für Druckzwecke, in durchschnittlich 1½ Stunden vollendet ist. Für flache Prägungen dient ein Bad, das in 100 l 34 kg Kupfervitriol und 0,2 kg Schwefelsäure von 66° Bé gelöst enthält. Der Elektrolyt wird durch eine am Boden des Badebehälters angeordnete Bleischlange beständig auf einer Temperatur von 26—28° C. erhalten, durch die Dampf geleitet wird. Da infolge der hohen Stromdichten eine weitere Erhöhung der Temperatur eintritt, was bei Wachsmatrizen nachteilig werden kann, so versieht man die Bleischlange mit einem zweiten Stutzen, durch den nach Bedarf kaltes Wasser eingeführt wird. Die kräftige Bewegung des Elektrolyten erfolgt am gleichmässigsten durch Einblasen von Luft, durch eine kleine Luftpumpe oder einen Luftkompressor. Die Stromdichte kann für ein Bad oben angegebener Zusammensetzung unter Einhaltung der genannten Bedingungen bis zu 8 Ampère betragen. Dann wird bei einer Elektrodenentfernung von 6 cm die Badspannung etwa 6 Volt sein. Durchschnittlich wird in diesem Bade mit 6 Ampère auf 1 qdm gearbeitet, wobei der Niederschlag in 1¼ bis höchstens 1¾ Stunden eine Stärke von 0,18 mm erreicht. Unter Umständen kann es vorteilhaft, ja sogar notwendig sein, die graphitierten Matrizen bei abgestellter Bewegung des Bades und mit etwas geringerer Stromdichte mit Kupfer überwachsen zu lassen, und erst nachdem dies erfolgt ist, die Bewegung des Bades herzustellen und die Stromdichte zu erhöhen. Steile Schriftsätze werden in einem gewöhnlichen Kupferbade mit 3% Schwefelsäure vorverkupfert und dann nach etwa ½ Stunde ins Schnellbad übergehängt. Man ist dann sicher, dass sich im Galvano keine Löcher befinden, und die Fertigstellung des Niederschlages dauert einschliesslich der Vorverkupferung auch nicht länger als höchstens 2 Stunden. Für tiefere Prägungen verwendet man ein Bad, das in 100 l 26 kg Kupfervitriol und 0,8 kg Schwefelsäure von 66° Bé enthält. Es empfiehlt sich, nicht bei niedrigerer Temperatur als 24° C. niederzuschlagen, obwohl bei dieser Konzentration des Elektrolyten die Gefahr des Auskrystallisierens von Kupfervitriol gering ist. Gewöhnlich wird in diesem Bade mit 5 Ampère auf 1 qdm gearbeitet. Die Spannung beträgt dann bei 6 cm Elektrodenentfernung 4,5 Volt. Der Kupferniederschlag erreicht in 2¼ Stunden eine Stärke von 0,15 mm, in 2¾ Stunden von 0,18 mm. Die Zähigkeit des niedergeschlagenen Kupfers ist sehr gut, die Härte grösser als sonst, weshalb das Galvano einer geringeren Abnutzung unterworfen ist. Um eine Verunreinigung des Elektrolyten durch den Anodenschlamm zu verhindern, empfieht es sich, die Anoden der in Bewegung befindlichen Bäder in einen dichten Stoff, der die unlöslichen Abscheidungen zurückhält, einzunähen. — n.

Schaltungsvorrichtung zur selbstthätigen Verhinderung der Ueberladung von Akkumulatorzellen. (El. Rdsch. 8. 14. 312.)

Die sächsischen Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft, machen die bekannte Eigenschaft von Aluminiumzellen nutzbar, nur einen solchen elektrischen Strom durchzulassen, dessen Spannung die Voltzahl der Polarisationsbatterie übersteigt. Die Anordnung besteht im wesentlichen darin, dass eine derartige Batterie und ein Elektromagnet in einen zu dem Ladestrome parallelen Stromkreis hintereinander geschaltet sind, und dass der Elektromagnet, wenn er erregt wird, einen Drehkontakt in Drehung versetzt, der beim Beginn der Ueberladung den Ladestrom unterbricht. Die Verbindung der Aluminiumbatterie mit dem automatischen Ausschalter stellt den Kern der Erfindung dar, während es bekannt ist, parallel zu dem Ladestrom eine geladene Hilfsbatterie oder eine Polarisationsbatterie und ein Messinstrument zu schalten, das den Zeitpunkt anzeigt, zu dem die Hilfsbatterie Strom

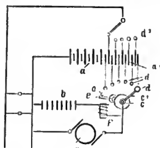


Fig. 125.

durchlässt, also die Ueberladung eintritt. Demnach verlangt dieser Apparat grosse Aufmerksamkeit und persönliche Wartung, damit die Ueberladung rechtzeitig verhindert werde. Bei der schematischen Darstellung in beistehender Figur ist eine Akkumulatorenbatterie a mit Vorschaltzellen a¹ angenommen, die beim Eintritt der Ueberladung zunächst, eine nach der anderen, durch die von dem Elektromagneten f bewegten Schaltvorrichtungen c, c_1 ausgeschaltet werden. Wird der Hebel c auf den Nullpunkt o gedreht, so erfolgt schliesslich die vollständige Unterbrechung des Ladestromes. Die Aluminiumbatterie und der Elektromagnet f sind hintereinander parallel zu der Akkumulatorenbatterie a geschaltet. Der Elektromagnet f wirkt auf den Anker e, der bei jeder Erregung das Rädchen c und mit diesem den Schleifhebel c¹ um einen bestimmten Winkel dreht. In dem Drehkreise dieses Hebels c¹ befinden sich die festen Kontakte d, die mit den Polen der Schaltzellen a¹ leitend verbunden sind. Bei der in der Figur dargestellten Stellung des den Schleifkontakt tragenden Hebels c¹ befindet sich der Hebel über dem ersten Kontakt d, der mit der ersten Vorschaltzelle in Verbindung steht. Steigt die

Spannung in der Akkumulatorenbatterie über die durch die Spannung der Aluminiumzellen bestimmte Grenze, so wird der Elektromagnet erregt, setzt den Ankerhebel e in Drehung und dreht auf diese Weise den Kontakthebel c^1 so weit, dass er über den zweiten Kontakt zu liegen kommt, wodurch die erste Vorschaltzelle abgeschaltet wird. Erreicht beim weiteren Laden der Strom wiederum das Maximum der Stromstärke, so wird in derselben Weise die zweite Vorschaltzelle ausgeschaltet u. s. f., bis der Schleifkontakt nach dem Nullkontakt o zu liegen kommt und die ganze Akkumulatorenbatterie ausgeschaltet wird. Kommen die Vorschaltzellen in Wegfall, so wird der Drehkontakt von dem ersten Kontakt d sofort auf den Nullkontakt o gedreht und die ganze Akkumulatorenbatterie ausgeschaltet. —n.

Herstellung von Metallüberzügen auf Metallen mittels Kontakt. André Darlay.

Es ist bekannt, metallische Niederschläge auf metallene Gegenstände unter Anwendung gewisser Bäder, in welchen die Gegenstände im Kontakt mit Zink der Einwirkung des Bades ausgesetzt sind, zu erzeugen. Ferner ist bekannt, an Stelle des Zinkkontaktes einen Aluminium- event. einen Magnesiumkontakt zu verwenden. In dieser Richtung ist aber kein praktisches bezw. industrielles Resultat zu erzielen, weil die bisher im Zusammenhang mit dem Aluminiumkontakt verwendeten Bäder stets einen sauren Charakter besassen. Verwendet man ein solches saures Bad, so wird das Aluminium unter Entstehung eines elektrischen Stromes wohl anfangs angegriffen, und es bildet sich ein metallischer Niederschlag an der Oberfläche der zu überziehenden Gegenstände, diese Wirkung ist aber nur von sehr kurzer Dauer, sodass nach einiger Zeit das Aluminium nicht mehr angegriffen wird, der elektrische Strom aufhört und sich kein Niederschlag mehr bildet. Das sog. Aluminiumkontaktverfahren ist aber dann von Erfolg, wenn an Stelle der sauren Bäder geeignete Bäder von stark alkalischem Charakter verwendet werden, weil bekanntlich das Aluminium und auch das Magnesium sehr leicht von Alkalien unter Bildung von löslichen Aluminaten angegriffen werden. So giebt z. B. eine alkalische Lösung des Pyrophosphates (oder Phosphates) des zu fällenden Metalles in einem Ueberschuss von einem alkalischen Pyrophosphat (oder Phosphat) in Gegenwart von Chlorammonium (oder eines Chloralkalis) sehr günstige Resultate. Um das metallische Pyrophosphat zu erhalten, geht man zweckmässig von dem Chlorür des betreffenden Metalles aus. Dabei fällt das alkalische Phosphat des niederzuschlagenden Metalles aus; wegen des Vorhandenseins des überflüssigen Phosphates jedoch löst sich das gebildete Phosphat des niederzuschlagenden Metalles in dem überschüssigen alkalischen Phosphat wieder auf. Ebenfalls bewährt sich für gewisse Metalle eine alkalische Lösung des Nitrates des niederzuschlagenden Metalles und einer Cyanalkaliverbindung, oder einer alkalischen Lösung eines Doppelcyanürs aus Cyankalium und dem Cyanür des niederzuschlagenden Metalles. Die erwähnten Typen von Bädern lassen sich für die Praxis zweckmässig in folgender Weise zusammenstellen:

Man stellt Lösungen dar, deren Bestandteile aus einem Chlorür des niederzuschlagenden Metalles, aus Chlorammonium und einem grossen Ueberschuss eines alkalischen Phosphates oder Pyrophosphates mit oder ohne Zusatz von Ammoniumcarbonat bestehen. Auch können Lösungen eines Doppelchlorürs aus Chlorammonium und einem Chlorür des niederzuschlagenden Metalles benutzt werden, welchen Lösungen man einen grossen Ueberschuss von alkalischem Phosphat mit oder ohne Zusatz von Ammoniumcarbonat zufügt.

1. Beispiel: Bad zur Vernickelung.

Wasser	25 l
Nickelchlorür	500 g
Chlorammonium	500 g
Natriumpyrophosphat	4 kg
Ammoniumcarbonat	200 g

2. Beispiel: Bad zur Vernickelung.

Wasser	10 l
Nickelammoniumchlorür	500 g
Natriumpyrophosphot	2 kg
Ammoniumcarbonat	300 g

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer Säulen aus Schwefelkupfer. — Eugène Hermite und Charles Friend Cooper in Paris. — D. R. P. No. 133903.

Die Kontakte des Schwefelkupfers mit dem gegenpoligen, nicht schwefelbaren Metall, vorzugsweise Messing, werden ohne Anwendung von Lötmitteln durch einen Schwefelungsprozess, dem der Kupferkörper zusammen mit dem gegenpoligen Metallkörper unterzogen wird, auf folgende Weise hergestellt:

Man wickelt um eine Messingstange *h* (Fig. 126) von einem Querschnitt, der dem zu erzeugenden elektrischen Strom entspricht, einen Draht *g* von Rotkupfer. Den so gebildeten Doppeldraht wickelt man leicht um die beiden Enden einer Rotkupferstange *d* (Fig. 127), ohne dass man einen guten Kontakt herzustellen sucht. Darauf hängt man die umwickelte Kupferstange in einem Tiegel oder Ofen behufs Schwefelung auf. Der Schwefel



Fig. 126.



Fig. 127.

verbindet sich mit dem auf der Messingstange aufgewickelten Kupferdraht *g* und zu gleicher Zeit mit der Kupferstange *d*, das Ganze schwillt an, und die beiden in Bildung begriffenen Schwefelkupferkörper verbinden sich innig in weichem Zustande und umhüllen die in der Masse unberührt gebliebene Messingstange. Es erfolgt so eine selbstthätige Verlötung des Schwefelkupfers mit dem Messing unter Bildung eines vollständigen und dauerhaften Kontaktes.

Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. — The Pittsburgh Reduction Company in Pittsburgh. — D. R. P. No. 133909.

Bei der Elektrolyse von Doppelfluoridverbindungen von Aluminium und Natrium oder einem anderen Metall, welches stärker elektropositiv ist als Aluminium, wird das unreine Aluminium in schmelzflüssigem Zustande als Anode verwendet.

Galvanisches Element nach Art des Meidinger-Elements. — Friedrich May in Halle a. S. — D. R. P. No. 134024.

Zwischen dem Kupfervitriolballon *c* einerseits und dem Zink- und Kupferzylinder *d*, *f* andererseits ist ein

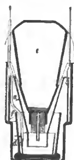


Fig. 128.

zweckmässig bis unter Ausflussöffnung des Kupfervitriolballons reichender Trichter *a* aus Glas o. dgl. eingesetzt. Hierdurch soll vermieden werden, dass die Depolarisationsflüssigkeit allmählich in die Erregerflüssigkeit hineindiffundiert und auf der negativen Polelektrode einen Niederschlag des Metalles des Depolarisationssalzes hervorruft.

Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle. — The Union Carbide Company in Chicago. — D. R. P. No. 134028.

Die Ofensohle wird durch einen Motor vorwärts und rückwärts gedreht, indem die Richtung des den Motor durchfliessenden Stroms durch einen Schalter gewechselt wird, der durch einen von dem Betriebsstrom des Ofens abgenommenen Teilstrom in Thätigkeit gesetzt wird. Bei genügender Stärke des die Beschickung des Ofens durchfliessenden Betriebsstromes gelangen die diesen der Beschickung zuleitenden Elektroden infolge Vorwärtsdrehung der Ofensohle zu dem noch nicht geschmolzenen Gut; bei ungenügender Stärke des Betriebsstromes dagegen werden die Elektroden infolge Rückwärtsdrehung der Ofensohle zu dem bereits in Schmelzung begriffenen Gut zurückgeführt.

Verfahren zur Herstellung von sehr porösen und steinharten Sammlerplatten. — Dr. Zdzislaw Stanecki in Lemberg. — D. R. P. No. 134175.

Die in bekannter Weise aus einer durch Anrühren von Bleioxyden mit destilliertem Wasser gefertigten Paste hergestellten Elektrodenplatten werden an der Luft so lange getrocknet, bis sich eine dicke, harte Kruste gebildet hat und die Platten einen metallischen Klang geben. Darauf werden sie gehärtet, indem man sie 12—24 Stunden lang in wenig verdünnte Schwefelsäure von dem spezifischen Gewicht 1,53 stellt. Nach der Herausnahme aus der Schwefelsäure werden die Platten wieder an der Luft getrocknet und sodann in bekannter Weise formiert.

Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. — Wilhelm Henneberg und Hermann Pape in Hamburg. — D. R. P. No. 134244.

Die Metalle werden aus Lösungen, in welchen sie sich in gelöstem oder sich lösendem Zustand befinden, mittelst des elektrischen Stromes auf einer sich drehenden Kathode niedergeschlagen, worauf der Niederschlag durch teilweises Eintauchen der Kathode in Quecksilber ganz oder zum Teil gelöst wird.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Zusammenpressen von fein zerteiltem Blei. — Knickerbocker Trust Company in New-York. — D. R. P. No. 134701.

Die Elektroden werden in bekannter Weise durch Zusammenpressen von fein zerteiltem Blei hergestellt, dessen Bleikörperchen mit keiner Oxydhaut überzogen sind. Der Pressdruck wird jedoch so stark gewählt, dass Bleiplatten von einem nicht unter 10 liegenden spezifischen Gewicht erhalten werden. Das fein zerteilte Blei wird zweckmässig in Lagen von nicht mehr als $^1/_2$ mm Stärke aufgetragen und sodann jede Lage einem stets gleichbleibenden Pressdruck unterworfen. Ist die erforderliche Stärke der Platte erreicht, so wird diese zum Schluss nochmals stark zusammengepresst.

ALLGEMEINES.

Bei der Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Zürich sprach Dr. Gg. Erlwein von der Firma Siemens & Halske, A.-G. Berlin, über »Trinkwasserreinigung durch Ozon und Ozonwasserwerke«. Redner verbreitete sich zunächst über die verschiedenen Arten von Wässern, welche überhaupt für Trinkwasserzwecke in Frage kommen können, ferner über die für diese Zwecke zum Teil erforderlichen und gebräuchlichen Reinigungsmethoden, der sich in jüngster Zeit als neueste auch die Ozonisierungsmethode zugesellt hätte. Diese letztere käme hauptsächlich für Oberflächenwasser in Frage, wo sie zum Teil auch als Ersatz resp. Entlastung der Filter verwandt werden könnte.

Redner kam dann auf die chemische Natur des Ozons und die Art seiner Herstellung zu sprechen. Die Herstellung des Ozons für Sterilisationszwecke geschieht in der Weise, dass gewöhnliche atmosphärische Luft der Einwirkung der stillen blauen Entladung ausgesetzt wird, und zwar in Ozonapparaten, in denen der unter Entladung zu setzende Luftraum je nach der Apparatenkonstruktion von parallelen Platten oder konzentrischen Zylindern abgegrenzt wird. Der so erhaltene Ozonluftstrom wird dann in möglichst innige Berührung mit dem zu sterilisierenden Wasser gebracht. Dies geschieht bei dem Siemens'schen System in der Weise, dass der Ozonluftstrom unter mässigem Druck in Türme geleitet wird, in denen über eine ca. 2 Meter hohe Kiesschicht das zu sterilisierende Wasser in feine Verteilung herabrieselt. Hierbei wird ein Teil des Ozons im Wasser gelöst und wirkt so bakterientötend und auch noch in physikalischer und chemischer Beziehung verbessernd auf das Wasser.

Redner ging hierauf dazu über, an der Hand von Zeichnungen und Modellen die Ozonwasserwerke Paderborn und Wiesbaden zu erklären, von welchen namentlich das erstere ein typisches Ozonwerk für Trinkwasserversorgung darstelle, während das Wiesbadener weniger typisch sei, weil es sich hier zunächst nur um Reinigung von Gebrauchswasser handle. Es folgte hierauf eine ausführliche Erklärung der in den Ozonwasserwerken angebrachten automatischen Sicherheitsvorrichtungen gegen Betriebsstörungen, wie solche etwa durch zufälliges Versagen der elektrischen Stromleitung einerseits oder der Ozonluftstromleitung andererseits eintreten könnten. An einem technischen Modell demonstrierte der Vortragende einen Ozonapparat, wie er in der Praxis Verwendung findet, und erläuterte nach die Konstruktion der schon oben erwähnten, bei diesem neuen System als Absorptionsvorrichtung eingeführten Sterilisationstürme. Im Anschluss an diese technischen Ausführungen berichtete der Vortragende an Hand von Tafeln und Tabellen über die bis dahin mit Ozonwasserwerken erzielten bakteriologischen Effekte, wie solche mit sehr günstigen Resultaten durch Versuche mit pathogenen Bakterien (Cholera, Typhus und Ruhr) von Geh. Rat Ohlmüller und Dr. Prall vom Reichsgesundheitsamt und von Prof. Proskauer und Oberstabsarzt Schüder vom Königlichen Institut für Infektionskrankheiten festgelegt wurden. Nach einer kurzen Erläuterung der wirtschaftlichen Seite des neuen Verfahrens schloss Redner seinen Vortrag mit einigen Betrachtungen über die ausländischen Systeme und über die Chancen des Ozonverfahrens in der Wassertechnik.

Das „Ueberkriechen" der Dauerelemente. Das namentlich bei Leclanché-Elementen sich sehr unangenehm bemerkbar machende Uebersteigen der Salmiaklösung wird nach K. Bieske auf sehr einfache Weise beseitigt. Wie er in den »Neuest. Erfind. und Erfahr.« mitteilt, nützt die Bestreichung des Glasrandes mit Fett oder das Aufziehen einer Oelschicht ziemlich wenig, da die Flüssigkeit unter der Fettschicht über den Rand des Glases kriecht. Er hat aber durch jahrelange Beobachtung einer Leclanché-Batterie gefunden, dass das Efflorescieren allein durch zu hohe Konzentration der Salmiaklösung bedingt ist, und stellt darum die Lösung in folgender Art her. In einem Viertel der Menge des für das oder die Elemente erforderlichen Wassers wird bei gewöhnlicher Temperatur so viel Salmiak aufgelöst, als sich nur eben lösen will, d. h. die Lösung wird konzentriert gemacht und dann die anderen drei Viertel des reinen Wassers dazu gemischt. Mit dieser Flüssigkeit, die nach gehöriger Mischung ein spezifisches Gewicht von ungefähr 1,01 zeigt, arbeiten die Elemente genau so gut wie mit der konzentrierten, und ein Ueberkriechen derselben ist in Jahren nicht zu besorgen.

Galvanisierte Wasserleitungsrohre. Auf der 38. Jahresversammlung des mittelrheinischen Gas- und Wasserfachvereins führte Direktor Lempelius-Worms über galvanisierte Wasserleitungen folgendes aus: Die sogenannten galvanisierten Rohre erweisen sich gegen die inneren Angriffe normal zusammengesetzter Wasserleitungswässer als äusserst widerstandsfähig; es muss aber hervorgehoben werden, dass sie doch nicht unter allen Umständen ihre Dienste thun, weil Wässer vorkommen, die besondere Beschaffenheit zeigen (z. B. ausserordentliche Weichheit). Es sind eben die besonderen Verhältnisse in jedem Falle zu prüfen, und dies gilt in noch erhöhtem Masse für die Einwirkungen, denen die Aussenseite der Rohre unterworfen ist. Die elektrischen Einwirkungen werden eine Verstärkung überall dort erfahren, wo elektrische Centralen mit geerdetem Mittelleiter bestehen oder elektrische Strassenbahnen im Betriebe sind; denn wenn die metallische Oberfläche des Rohres freiliegt, werden die elektrischen Ströme sehr geneigt sein, von den ihnen zugewiesenen Wegen abzuirren, um den vorzüglich leitenden Wasserleitungsrohren zu folgen. Es empfiehlt sich deshalb, die Rohre, ebenso wie sonst alle Metallteile der Rohrschellen, Schieber und anderen Armaturen, die in die Erde gebettet werden, namentlich aber die Rohrgewinde, auf das sorgfältigste mit einer, den elektrischen Strom nicht leitenden Isoliermasse zu überziehen, als welche Teer, Pech oder andere gleichartige Substanzen sich bewähren. Mit günstigem Erfolge werden die Rohre in einen hölzernen Kandel gelegt, und dieser dann mit Pech ausgegossen.

Arnstadt. Am 15. Oktober d. J. wird, nachdem die Genehmigung des Fürstl. Ministeriums erteilt ist, hier eine Gewerbe-Akademie ins Leben gerufen werden. Die polytechnische Lehranstalt, welche von 3 Ingenieuren auf eigene Kosten gegründet wird, umfasst folgende Abteilungen: Maschinenbau, Elektrotechnik, Gas- und Wassertechnik und Chemie einschliesslich Elektrochemie und Keramik.

Bunsenbrenner aus Porzellan. Eines der meistgebrauchten Geräte des Chemikers, der Bunsenbrenner, bisher aus Messingrohr mit gusseisernem Fass gefertigt, hat die Königl. Sächsische Porzellanmanufaktur in Meissen einer Umänderung unterzogen, indem sie ihn aus Porzellan herstellt. Als Vorteil der Porzellanbrenner wird genannt: rasche und bequeme Reinigung und besondere Brauchbarkeit bei Veraschungen, Flammenreaktionen, sowie beim Abdampfen saurer Flüssigkeiten im Abzuge, wobei alle Metallbrenner mehr oder minder leiden. Die Gefahr des Springens des Brennerkopfes ist dabei eine sehr geringe; ausserdem kann das Brennerröhrchen eintretenden Falles sehr leicht und ohne erhebliche Kosten wieder ersetzt werden.

GESCHÄFTLICHES.

Bericht der Aeltesten der Kaufmannschaft zu Berlin über den Stand der elektrotechnischen Industrie im Jahre 1902. Der Jahresbericht der Aeltesten der Kaufmannschaft enthält über den Stand der elektrotechnischen Industrie während des Jahres 1902 u. a. folgendes:

Die Firma Siemens & Halske Aktiengesellschaft berichtet: »Das Gesamtergebnis des vergangenen Jahres

lässt sich in wenige Worte zusammenfassen: Die Beschäftigung unserer Fabriken war, mit dem Maasstab eines mittleren Jahres gemessen, befriedigend, über die Preislage andauernd gedrückt.

Wir erwähnen, dass 88 städtische Elektrizitätswerke im In- und Auslande von uns teils neu gebaut, teils erweitert wurden, dass die elektrische Kraftübertragung in Berg- und Hüttenwerken eine Zunahme aufweist, dass der Absatz in Messinstrumenten und Glühlampen sich nicht unwesentlich erhöhte, dass in Telegraphie und Telephonie erhebliche Anlagen ausgeführt wurden und dass eine Anzahl von elektrischen Bahnbauten Beschäftigung gab.

Im Innern wurde rastlos an Neukonstruktionen und Verbesserungen gearbeitet, die Gleichstrom- und Wechselstrommotoren aller Grössen wurden verbessert, für Drehstrom- und Wechselstromtransformatoren wurden neue Typen geschaffen, Spezialmotoren weiter durchgebildet und die einankerigen Umformer soweit vervollkommnet, dass sie jetzt den Generatoren und Motoren an Zuverlässigkeit vollständig gleichkommen. Auch wurden neue Maschinentypen mit hoher Tourenzahl zum Anschluss an Dampfturbinen hergestellt. Das Installationsmaterial wurde systematisch neu durchgearbeitet. Auf dem Gebiete der Telephonie wurde die Erfindung des Prof. Pupin durchgeführt und der Beweis geliefert, dass lange Telephonleitungen auf die Hälfte des früheren Kupferquerschnittes zurückgeführt werden können. Die Schnellbahnversuche wurden fortgesetzt und führten zu dem wichtigen Ergebnis, dass die Drehstrommotoren der Lokomotiven direkt mit einer Spannung von 10000 Volt betrieben werden können. Die elektrische Steuerung der Luftdruckbremse hat ihre Proben bestanden. An der drahtlosen Telegraphie wurde mit gutem Erfolge weiter gearbeitet. Die Sterilisierung städtischer Leitungswässer mittels des Ozons wurde in die Praxis eingeführt.

Der Bereicherung der technischen Mittel im Innern entspricht nach unserer Ansicht die Thatsache, dass die Elektrotechnik auch jetzt noch neue Thätigkeitsgebiete erschliessen kann und wird. Selbst der gegenwärtig auf der ganzen Geschäftswelt lastende Druck hat es nicht vermocht, das Bedürfnis nach elektrischer Energie, sei es für Licht-, sei es für Kraftzwecke, wesentlich herabzudrücken; die von uns gebauten Centralen weisen auch in den beiden letzten Jahren andauernd normales Wachstum der Einnahmen auf. Wir glauben, dass der gegenwärtigen schlechten Zeit in absehbarer Frist auch wieder bessere Perioden folgen werden, so wie es in früheren Decennien der Fall war.

Eine Vermehrung der deutschen Ausfuhr muss natürlich zur Besserung mit herangezogen werden. Demgemäss sieht, wie alle deutschen Industrien, so auch die Elektrotechnik den Verhandlungen über Handelsverträge mit Erwartung entgegen. Mit einer Ausnahme wird es bei denselben mehr auf die agrarischen als auf die Industriezölle ankommen; denn die benachbarten Länder, nach welchen die deutsche Industrie hauptsächlich ihre Erzeugnisse ausführt, sind mehr auf die Ausfuhr von Produkten des Ackerbaues als von solchen der Industrie angewiesen, und sie antworten mit erhöhten Industriezöllen mehr auf unsere agrarischen als auf unsere industriellen Tarife.

Die eine Ausnahme bilden die Vereinigten Staaten von Amerika, für welche das schon im vorigen Jahresbericht hervorgehobene Missverhältnis zwischen amerikanischen und europäischen Zöllen besteht. Es ist möglich, dass Europa einer Schleudereinfuhr einzelner amerikanischer Massenartikel, ausgesetzt wird; doch glauben wir, dass man auch die Furcht vor dem Wettbewerbe der Vereinigten Staaten nicht übertreiben soll; die besseren deutschen Erzeugnisse dürften im Stande sein, den Kampf auszuhalten, wenn unsere Arbeit durch die von der Elektrotechnik verlangten, an sich nicht hohen Zölle und — nach dem Beispiel der meisten benachbarten Länder — durch Bevorzugung der nationalen Arbeit seitens der nationalen Konsumenten geschützt wird.«

Die Aktiengesellschaft Mix & Genest berichtet: »Die allgemeinen Verhältnisse in unserer Branche haben im Laufe des Berichtsjahres im grossen und ganzen eine Veränderung nicht erfahren. Das Jahr begann mit nicht besonders günstigen Aussichten, da die Ueberproduktion und die allgemein schlechte Geschäftslage noch überall deutlich zu spüren waren. Diese Verhältnisse sind für unsere Branche auch am Schluss dieses Jahres noch massgebend.

Die von uns bearbeiteten Rohstoffe haben im allgemeinen keine Preisänderung erlitten. Die von den Rohstofffabrikanten erhoffte Erhöhung ist durchweg nicht eingetreten, für einige Rohstoffe ist sogar, wenigstens zeitweilig, noch eine Preisherabsetzung vorhanden gewesen. Der Vorteil, welcher hierin für den Käufer der Rohstoffe liegt, wird allerdings mehr als vollständig dadurch paralysiert, dass für die Halbfabrikate und fertigen Erzeugnisse, infolge der grossen Konkurrenz und der Bereitwilligkeit der Fabrikanten unserer Branche, Aufträge selbst zu den billigsten Preisen anzunehmen, nur sehr niedrige Preise erzielt werden. In vielen Fällen, und nicht zum wenigsten bei Angeboten für die Behörden, haben wir die Erfahrung machen müssen, dass der scharfe Konkurrenzkampf Preise herbeigeführt hat, an denen schlechterdings für den Fabrikanten nichts mehr zu verdienen ist.

Die Absatzverhältnisse haben sich für uns in ziemlich normalen Bahnen bewegt. Die staatlichen Behörden haben ihren Bedarf zwar vielfach eingeschränkt; bei der Privatkundschaft herrschte aber nach wie vor für bessere Erzeugnisse eine ziemlich rege Nachfrage, und es ist Aussicht vorhanden, dass dieses Interesse auch wie vor weiter bestehen wird. Diejenigen Fabrikanten unserer Branche, welche auf vollendet gute Erzeugnisse ihr Augenmerk richten, dürften unter der allgemeinen Geschäftsstille verhältnismässig am wenigsten zu leiden haben.

Auch die Arbeiterverhältnisse sind im Laufe des Berichtsjahres unverändert geblieben. Die gezahlten Löhne halten sich auf der gleichen Höhe, wenn auch das Angebot von technisch geschulten Kräften zeitweise sehr bedeutend ist. Die Eigenart unserer Branche, welche auf gut eingearbeitete Kräfte einen besonderen Wert legen muss, bringt es mit sich, dass für gute Arbeit auch die gleichen Löhne bezahlt werden müssen, wie zu den geschäftlich besten Zeiten.

Da es in der Branche allgemein anerkannt werden musste, dass die niedrige Preisstellung eine Folge des Bestrebens der einzelnen Fabrikanten war, Aufträge, wenn auch zu schlechten Preisen, entgegen zu nehmen, so ist von vielen Seiten der Wunsch rege geworden, die Preise durch Bildung von Preiskonventionen auf eine Höhe zu bringen, welche den Fabrikanten wenigstens die Möglichkeit eines normalen Verdienstes lässt. Infolge dessen ist unter einer Reihe deutscher Starkstrom-Apparate-Fabrikanten eine Konvention zu Stande gekommen, welche Minimalpreise festgelegt hat. In der Schwachstrombranche haben sich die gleichen Uebelstände geltend gemacht, und auch hier wäre das Zustandekommen ähnlicher Bestrebungen mit Freude zu begrüssen.

Der ausländische Markt hat wesentliche Schwankungen nicht gezeigt, wenn sich auch in verschiedenen Ländern, so besonders in Oesterreich-Ungarn, das Bestreben bemerkbar macht, die deutschen Erzeugnisse durch Zollschranken immer mehr auszuschliessen.

Der im Laufe des Berichtsjahres mit dem Sitze in Berlin gegründete Verein zur Wahrung gemeinsamer

Wirtschaftsinteressen der deutschen Elektrotechnik hat es sich zur besonderen Aufgabe gestellt, derartige Erscheinungen zu verfolgen und die Massregeln vorzubereiten, welche zur Wahrung der deutschen Interessen dienen können.

Als ein erfreulicher Fortschritt ist es zu begrüssen, dass bei dem neuen Zolltarif die elektrotechnische Branche in ihren einzelnen Zweigen nach Klassen eingeteilt wird und somit eine sachgemässe Behandlung der früher grösstenteils einheitlich behandelten Erzeugnisse herbeigeführt wird.«

Industrielle Tätigkeit in Spanien. Es scheint, als ob das infolge der Abtrennung der Kolonieen in Spanien frei gewordene und jetzt nach Beschäftigung suchende Kapital einen befruchtenden Einfluss auf die Industrie dieses Landes ausgeübt, und die schon so lange brach liegenden Kräfte zu frischer Tätigkeit angespornt hätte. Viele industrielle Werke sind neu erstanden, and nach den uns vorliegenden Berichten hat sich auch die deutsche Industrie an den Lieferungen mit gutem Erfolge beteiligen können.

Vorstehendes Bild stellt den Transport des Rumpfes



Fig. 129. Transport einer 150pferdigen Compound-Locomobile von R. Wolf, Magdeburg-Buckeu in Sevilla.

einer 150pferdigen Compound-Lokomobile der Firme R. Wolf, Magdeburg-Backau zur Betriebsstätte in Sevilla dar; die Meschine ist für ein Elektrisitätswerk bestimmt, in welchen Betrieben die Wolf'schen Lokomobilen infolge ihrer Zuverlässigkeit und ihres ruhigen Ganges bekanntlich eine grosse Verbreitung erlangt beben.

Technische Werke Zehdenick Arthur Heinemann, Zehdenick. Inhaber des neuen Unternehmens ist der Chemiker Herr Arthur Heinemann zu Charlottenburg, Uhlendstr. 30, welcher die gesamte Fabrikanlage nebst Grundstück und Wasserkraft der in Liquidation befindlichen »Watt-Akkumulatoren-Werke Aktiengesellschaft« erworben hat.

Berlin. Minerva, Akkumulatorenfabrik, G. m. b. H. Die Firma ist erloschen.

Hermann Schwartz, Elektrogalvanische Kunstanstalt, G. m. b. H., Berlin. Die Gesellschaft ist durch Beschluss vom 21. Juli 1903 aufgelöst. Liquidator ist der Dr. phil. Julius Juttke in Berlin.

Ambroinwerke, G. m. b. H., Berlin-Pankow. Die Ambroinwerke teilen mit, dass es ihnen in neuerer Zeit gelangen ist, ihre funkensicheren Qualitäten F. W. und S. F. W. in Plattenform mit einem gut isolierenden Kern herzustellen, so dass diese Platten für Betriebsspannungen von 500 Volt eine sichere Isolation besitzen. Für diese neuen Qualitäten liegen bereits bedeutende Aufträge von einer grossen Firma des Auslandes vor, welche auf Grund eingehender Versuche im Betriebe erteilt worden sind.

Die Thüringer Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke in Liquid. zu Göritzmühl-Saalfeld a. d. Saale heben ihr ganzes Aktienkapital verloren. Die Unterbilanz dieses in Liquidation befindlichen Unternehmens hat sich von 959400 M. auf 999966 M. erhöht bei einem Aktienkapital von 1 Million Mark.

Kölner Akkumulatoren-Werke, Gottfried Hagen, Kalk bei Köln. Die Akkumulatoren-Werke W. B. Bary, St. Petersburg, die vor ca. 3 Jahren die Herstellung der Akkumulatoren, System Gottfried Hagen, für Russland übernahmen und sich mit diesen in kurzer Zeit auf das Beste einführten, so dass sie bereits für eine Reihe grosser Anlagen and Centralen die Lieferungen erhielten, haben sich mit den Russischen Tudorwerken fusioniert, und Herr Bary ist Direktor-Disponent der Gesellschaft geworden. Die Kölner Akkumulatoren-Werke haben sich gegen Zahlung einer entsprechenden Abfindung verpflichtet, mindestens 5 Jahre hindurch

keine stationären Akkumulatoren nach Russland zu liefern oder diesbezügliche Licenzen zu erteilen. Nach Finnland liefern die Kölner Akkumulatoren-Werke nach wie vor direkt.

Das **Technikum Mittweida**, ein unter Staatsaufsicht stehendes, höheres technisches Institut zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im verflossenen 36. Schuljahre 3610 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratorium) etc. sehr wirksam unterstützt. Das Wintersemester beginnt am 13. Oktober, und es finden die Aufnahmen für den am 22. September beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang September an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen ca. 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehr-Fabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme. Das Technikum erhielt anlässlich der Sächs.-Thür. Ausstellung zu Leipzig die höchste Auszeichnung, die Königl. Sächs. Staatsmedaille, »für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen«.

BRIEFKASTEN.

Unter dem Titel **„Zur Kritik technischer Veröffentlichungen“** erhalten wir nachstehende Ausführungen von Herrn Dr. Winteler-Darmstadt.

Die ungerechtfertigt absprechende Kritik meines Buches »Die Aluminiumindustrie« in No. 30 der »Zeitschrift für Elektrochemie« veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Man sollte erstens voraussetzen können, dass der Autor eines Aufsatzes, der es unternimmt, einem anderen Autor Flüchtigkeit vorzuwerfen, sich mit dem Inhalt der Arbeit, die er bespricht, vertraut gemacht hat. Im vorliegenden Fall trifft diese Anschauung leider nicht zu, wie ich gleich zeigen werde. Dann darf im allgemeinen vorausgesetzt werden, dass der Kritiker selbst eine grössere Erfahrung besitzt, wie der Kritisierte. Auch diese Voraussetzung trifft hier nicht zu, denn Professor Haber hat selbst noch keinen Aluminiumofen im Grossbetriebsmassstab gesehen. Die Versuche, welche er selbst ausgeführt hat, beschränken sich auf einige hundert Ampère und jeweils wenige Stunden.

In Ermangelung eigener Erfahrung glaubt aber Haber in der »Zeitschrift für Elektrochemie«, um so grösseres Gewicht seinen amerikanischen Reiseerinnerungen beilegen zu dürfen, obwohl er auch dort kaum einen Aluminiumofen gesehen hat.

Der Wert derartiger Grundlagen erscheint mir übrigen recht problematisch, wie folgendes recht lehrreiche Histörchen zeigt.

Ein Herr wünscht sich mit den Einrichtungen eines elektrochemischen Werkes vertraut zu machen und stellt sich in der Fabrik vor. Klipp und klar wird gesagt, dass über den Betrieb keinerlei Angaben gemacht werden (Carbidfabrikation), dass man dagegen gern bereit sei, die maschinelle Einrichtung des Elektrizitätswerkes zu zeigen. Der Besuchende nimmt trotzdem den Führer im Gespräch in ein Kreuzverhör, und dieser, um nicht unhöflich zu erscheinen, beantwortet die Fragen prompt. Nach Verlauf einer halben Stunde hat sich der Herr Professor zum Ueberfluss auch noch an den im Maschinensaal aufgestellten Mess-Instrumenten zu seiner Zufriedenheit orientiert und dem Führer vorgerechnet, wie die Verhältnisse in der Fabrik ungefähr sein mögen, und verabschiedet sich mit den Worten: »Sehen Sie, ich habe doch mehr erfahren, wie Sie mir sagen wollten.« Im Hinblick auf die Geheimhaltung der Fabrikeinrichtung hatte dieser Führer allerdings seiner Phantasie keinen Zwang angethan, was ich deshalb ziemlich genau weiss, weil der Besucher Professor Haber war und der Führer — meine Wenigkeit, allerdings bis zum letzten Moment unerkannt.

Nun zur Sache. Zu Habers Gunsten will ich annehmen, dass die in seinem amerikanischen Reisebericht niedergelegten Daten nicht unter ähnlichen Umständen erhalten wurden, denn sonst würden sie wohl revisionsbedürftig sein.

Professor Haber macht mir den Vorwurf, die frühere Litteratur nicht sorgsam genug zu behandeln, übersieht aber, dass er selbst nicht genügend orientiert ist; sonst könnte er nicht zur Behauptung kommen, Ch. M. Hall sei der Erfinder des heute allgemein verwendeten Elektrolyten.

Ich entnehme meinem Buche folgendes:

Die heutige Herstellung des Aluminiums beruht auf der Elektrolyse einer Lösung von Thonerde in Kryolith, welche letztere durch den elektrischen Strom im Schmelzflusse erhalten wird. Zur Erreichung einer möglichst tiefen Temperatur und zur Verminderung des spez. Gewichts des Schmelzflusses kann dieser Lösung Kochsalz zugegeben werden.

Wöhler, der 1827 zuerst Aluminium darstellte, reduzierte Aluminiumchlorid unter Verwendung von Kalium. Deville arbeitete in den fünfziger Jahren vorerst auf ähnliche Weise, nahm aber an Stelle von Kalium Natrium, welches billiger zu erhalten war.

Kryolith diente dem Engländer Dr. Percy[1]) erstmals als Ausgangsmaterial zur Aluminiumdarstellung. Er reduzierte das Metall daraus wie Deville. Rose[2]) verwendete dagegen noch im selben Jahr zu diesem Zwecke den elektrischen Strom und mengte dem Kryolith Kochsalz bei:

(Im Jahre 1862 wird im englischen Patent 264 empfohlen, reine Thonerde mit einem starken elektrischen Strom unter Verwendung von Kohlenstoff als Reduktionsmittel zu ersetzen.) **Th. Bell[3]) empfiehlt 1862,** die Elektrolyse von Aluminiumchlorid **oder Kryolith** unter Anwendung einer **künstlichen Anodenkohle, welcher Thonerde vor ihrer Fabrikation zugesetzt wird.**

De facto haben wir mit letzterem Vorschlag zum ersten Mal die Elektrolyse von Thonerde in

[1]) Bull. de l'inst. royale. London 1855.

[2]) Poggend. Annal. 1855.

[3]) London Journal of arts.

einer Lösung von Kryolith. Ob die Thonerde in die Schmelze verrührt wird oder ob sie aus der sich abnutzenden Anodenkohle in den Kryolith kommt, ist prinzipiell ohne Bedeutung.

Vergeblich bemüht man sich daher, in dem von Charles M. Hall am 9. Juli 1886 angemeldeten U. St. A. Patent 400766 vom 2. April 1889 eine neue Erfindung zu entdecken, welche in folgendem Patentanspruch liegen soll: »The invention relates to the reduction of aluminium from its oxide by dissolving such oxide in a bath containing a fused fluoride salt of aluminium and then reducing the aluminium by passing an electrical current through the bath.«

Viel erörtert ist auch die Frage worden, welche Spannungen notwendig seien, um den heute verwendeten Elektrolyten zu zerlegen. Prof. Haber wirft mir auch hier vor, die Verhältnisse nicht zu kennen, und beruft sich auf die Messungen von Prof. Chandler in Niagara Falls. Die bekannten Angaben über die Badspannung liegen etwa in den Intervallen von 4—10 Volt. Der Unterschied ist recht bedeutend. Prüft man aber diese Angaben nach, so muss gesagt werden, dass alle bei Verwendung ein und desselben Elektrolyten richtig sein können; es fragt sich nur, wie die Messung vorgenommen wurde. Misst man das Potentialgefälle zwischen dem Punkt, wo die Elektrode eintaucht, und dem eisernen Kathodentiegel, so wird man etwa 5 Volt finden[1]). Zu technischen Berechnungen wird man jedoch die Badspannung erhalten, indem man die Maschinenspannung durch die Anzahl Bäder dividiert. Man bekommt so 8—9 Volt, wie ich ebenfalls angegeben habe. Das Plus an Energieverbrauch liegt in den Uebergangswiderständen der Zuleitungsschienen — der Kontakte zwischen Metall und Kohle — und nicht zum wenigsten in den Anodenkohlen selbst. Die aufzuwendenden Spannungen können ausserdem um etwa 2 Volt pro Bad schwanken, je nach der Länge der Anoden, nach der Strombelastung, der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Güte der Kontakte. Alle genannten Faktoren sind im Laufe der Elektrolyse veränderlich. Die Grösse der Bäder ist auf die Spannung ohne Einfluss, wie es Haber vermutet. Die Tiefe der Bäder ist gegeben (S. 78 meines Buches) und so können die Bäder nur in der Längs- oder Breitenrichtung verändert werden, wenn die Stromstärke sich ändert. Die Breite erreicht ihre Grenze durch die Notwendigkeit, die Elektroden genügend überwachen zu können, die Länge ist unbegrenzt. Thatsächlich arbeiten die verschiedenen Fabriken nicht mit ein und derselben Stromstärke, aber mit derselben Spannung.

Wenn Prof. Chandler an den Betriebsöfen der Pittsburg Reduction Co. Messungen vorgenommen hat, welche die untere Grenze von etwa 5 Volt erreichen, so hätte Haber vor ihrer Verwendung zur Kritik erst fragen müssen, wie dieselben ausgeführt wurden.

Zeitgemäss ist durch Haber auch die Erörterung geworden, ob durch Kühlung des eisernen Kathodenbodens und des direkt oder indirekt darauf befindlichen Aluminiums eine Vergrösserung der notwendigen Badspannung die Folge ist. Die Frage ist nach den Versuchen, die der Verfasser ausgeführt hat, zu verneinen und lässt sich leicht erklären. Denn:

Ausser der theoretischen Zersetzungsspannung ist bei der Elektrolyse eine gewisse Ueberspannung von etwa 2,8 Volt nötig. Letztere mit der verwendeten Anzahl Ampère multipliziert und in Kalorien umgerechnet, sollte gleich sein den Ausstrahlungsverlusten des Bades.

Da bei dem hier vorliegenden Elektrolyten der Elektrodenabstand und die Stromdichte durch technische Rücksichten gegeben sind, so ergiebt sich ein Plus von Kalorieen, welche aus dem Bade entfernt werden müssen, um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen.

[1]) Winteler, Aluminiumindustrie. S. 76.

Die Abfuhr des Wärmeüberschusses kann nur nach oben oder unten geschehen, denn die seitlichen Wände sind mit schlecht leitender erstarrter Schmelze bedeckt. Geschieht sie nach oben, so leiden die Anoden, geschieht sie aber nach unten, so erreicht man im Gegenteil Vorteile. Dieselben bestehen in folgendem:

1. Ueberhitztes Aluminium nimmt aus dem Tiegel leicht Eisen auf. Bei Kühlung des Bodens erhalten wir also eisenfreieres Produkt wie ohne Kühlung;

2. Wir schonen die Anoden vor Verbrennung und haben trotzdem keine höhere Spannung nötig, wie ohne Kühlung, da die überschüssige Wärme sonst nach oben entweichen würde.

3. Die Ausbeute wird um so grösser, je tiefer die Temperatur des Elektrolyten ist.

Eine Erklärung für diese letztere Thatsache wird wohl durch folgende Ueberlegung gegeben. Es bilden sich je nach der Temperatur in einem Aluminiumbad Gleichgewichtszustände zwischen Aluminium und Natrium. Steigt die Temperatur zu hoch, so erfüllt sich das Bad mit Natriumdämpfen; diese werden anodisch oxydiert und erzeugen unter Verminderung der Ausbeute nur wieder schädliche Wärme.

Hätte Haber sich die Mühe genommen, mein Buch sorgfältiger zu lesen, so würde er gefunden haben, dass die Notwendigkeit der Kühlung dort mehrmals Begründung findet (siehe S. 69, 71, 72, 74) und er hätte mir nicht den Vorwurf gemacht, dies nicht gethan zu haben und dass die Kühlung ausserdem ein Nachteil sei.

Ebenso unverständlich ist Haber's Angabe, dass ich Seite 68 Dinge über die Versuche Haber's angebe, die er völlig anders dargestellt habe.

Seite 68 heisst es: »Haber hat neuerdings zu Versuchen im Laboratoriumsmassstab (Zeitschr. f. Elektrochem. 1902. S. 1) Kohlentiegel benutzt. Dieselben bestanden aus ausgehöhlten Kohleblöcken. Wurden sie vor dem Gebrauch vollständig getrocknet, so sollen sie während der Elektrolyse gut gehalten haben, trocknete er sie vorher nicht, so trat eine sprengende Wirkung ein. Nach Haber wäre diese also einem Feuchtigkeitsgehalt der Kohle und demnach der Entwickelung von Wasserdämpfen zuzuschreiben.«

Haber schreibt in dem angezogenen Aufsatz:

»Wir haben eine solche Störung beobachtet (Bildung von Rissen im Kohletiegel), als wir einen Tiegel benutzten, ohne ihn vorher über der Gasflamme gründlich zu trocknen. Er riss wegen seines Gehaltes an Feuchtigkeit bei der Elektrolyse klaffend auseinander. Mit getrockneten Kohleblöcken kommt ähnliches äusserst selten vor.«

Letzteres ist die wortgetreue Wiedergabe aus Haber's Aufsatz, und da behauptet dieser Autor noch, ich hätte seine Angaben anders wiedergegeben!! Haber scheint seine eigenen Angaben nicht mehr zu kennen!!

Haber greift weiterhin meine Kostenaufstellung für die Herstellung von Aluminium an. Ich möchte Haber hiermit ersuchen, aus seinen Erfahrungen eine solche zusammenzustellen, welche rationeller ist. Vielleicht erhält er sie auch von seinen amerikanischen Freunden. Er wird manchem damit ein grosses Vergnügen bereiten, ausserdem erwirbt er sich den Dank im nationalökonomischem Interesse.

Dass Kryolith und Fluoraluminium im Bade verdampft, findet sich Seite 74 und 49 meines Buches angegeben, und es ist unverständlich, wie Haber in seiner Kritik schreiben kann: »Auf der anderen Seite ist zu verwundern, dass der Verf. die Verdampfverluste des Bades nirgends erwähnt, obwohl ein einfacher Erhitzungsversuch mit den Bestandteilen lehrt, dass eine ausgiebige Ursache des Fluorverlustes vorliegt.«

Zum Schluss resümiere ich: Eine Kritik sollte sich der ängstlichsten Sorgfalt in den Angaben befleissigen,

damit nicht Irrtümer sich ausbreiten, die zeigen, dass der Kritiker den Gegenstand selbst nicht beherrscht. Andererseits anerkenne ich durchaus, dass Haber das Zeug an sich hat, Kritik vorzüglich zu üben, und hoffe, dass er einige Schwächen überwinden wird.

Zu dem Histörchen des Herrn Dr. Winteler habe ich folgendes zu bemerken:

Es ist richtig, dass ich vor einigen Jahren unter Führung von Herrn Dr. Winteler, der seinen Namen nicht nannte, die Kraftzentrale und Wasserwerke des Carbidwerks bei Thusis (Schweiz) besucht habe. Ich befand mich auf einer Ferienreise und hegte lediglich ein akademisches Interesse. Es ist weiter richtig, dass mir Herr Dr. Winteler dabei — und zwar sehr bereitwillig — aus verschiedenen Gebieten der technischen Elektrochemie Angaben machte, welche sich bei nachfolgender Erkundigung als unglaubwürdig erwiesen. Geheimnisse einer Fabrik, deren Existenz mir aus dem Bädeker allein bekannt war, aus einem Führer herauszufragen, den ich nicht kannte, konnte mir naturgemäss überhaupt nicht beifallen.

Die Angabe über den Schluss unserer Unterredung kann ich nicht bestätigen. Herr Dr. Winteler hat vor einigen Jahren in der Zeitschrift für Elektrochemie einige alte Resultate von Lens in einer Form mitgeteilt, die sie als eigene Beobachtung erscheinen und als solche in das Chemische Centralblatt übergeben liessen. Dies habe ich seinerzeit als ein Versehen aufgefasst und als solches gelegentlich in derselben Zeitschrift berichtigt. Unser Abschied bestand darin, dass ich auf die Namensnennung meines Führers drang. Darauf nannte Herr Dr. Winteler mir seinen Namen mit dem Hinzufügen, dass er mir denselben um jenes Vorkommnisses Willen gerne verschwiegen hätte.

Die Mitteilungen des Herrn Dr. Winteler habe ich niemals benutzt. Die amerikanischen Angaben, die ich über Aluminiumbereitung mitgeteilt habe, entnahm ich den beschworenen Zeugenaussagen, die im Prozesse der Pittsburg Reduction Company gegen die Electric Smelting and Aluminum Company in öffentlicher Gerichtsverhandlung von den Angestellten der erstgenannten Firma abgegeben wurden und mir im Abdruck zugänglich waren. Amerikanische Autoren, die ich angezogen habe, geben in den Hauptpunkten dasselbe an, was ich publiziert habe.

Auf den sachlichen Inhalt der Winteler'schen Ausführungen einzugehen, habe ich keinen Anlass. Wer es der Mühe wert hält, in der Zeitschrift für Elektrochemie nachzuschlagen, wird sich leicht davon überzeugen, dass Herr Winteler, da wo er mich wörtlich zitiert, eine andere Stelle bringt, als die, um welche es sich handelt, und dass er nichts Neues oder Wesentliches sagt, wo er mich zu widerlegen glaubt. Da aber Herr Winteler in seinem Histörchen ausdrücklich betont, dass er mir nicht die Wahrheit gesagt hat und sich dessen rühmt, so habe ich hinzuzufügen, dass ich fürderhin jede Art Diskussion mit ihm ablehne. F. Haber.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 12 h. C. 11 544. Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle. Hermann Cuénod und Charles Fournier gen. Mongin, Genf.

Kl. 21 b. D. 12 720. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer mit Vorsprüngen versehenen, durchbrochenen Metallplatte besteht. Henry Dunzer, Paris.

Kl. 21 b. C. 9795. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten aus Bleioxydmasse. Dr. Hippolite Celestre und Chevalier Franzesco Gondrand, Mailand.

Kl. 21 d. A. 9 699. Einrichtung zur Verhinderung der Ueberladung von Sammlerbatterien. Adolf Ackermann, Frankfurt a. M.

Kl. 21 b. R. 17 070. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für Primär- und Sekundärelemente unter Verwendung loser Metallstücke. W. Heinrich Roth, Solingen II.

Kl. 21 b. E. 7 950. Polelektrode für Akkumulatoren mit der aktiven Masse beigemischtem Graphit. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A.

Kl. 21 g. R. 18 099. Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen Zellen. Ernst Ruhmer, Berlin.

Kl. 48 a. E. 7 863. Zirkulationsvorrichtung für hintereinandergeschaltete elektrolytische Bäder zur Herstellung galvanischer Niederschläge. Paul Ernst Preschlin, Schladern a. d. Sieg. 11. 9. 1901. Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Uebereinkommen mit Oesterreich-Ungarn vom 6. 12. 91 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Oesterreich vom 2. 6. 1900 anerkannt.

Kl. 21 b. E. 7 652. Verfahren zur Herstellung von aus Eisen bezw. Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Elektroden für elektrische Sammler, Zus. z. Anm. E. 7951. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, New Jersey, V. St. A.

Kl. 21 e. H. 28 919. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Jose Battle y Hernandes, Eduardo Mier y Miura, Luis de la Peña y Braña u. Jose Benito Ortega, Madrid.

Kl. 21 g. E. 8 872. Elektrolytischer Unterbrecher. Elektrotechnisches Laboratorium Aschaffenburg, Spezialfabrik von Röntgen-Apparaten. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21 h. L. 16 221. Verfahren zur Zuführung von Schmelzgut in elektrischen Strahlungsöfen. Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag, Stockholm.

Kl. 40 a. H. 28 162. Amalgamiervorrichtung, bei welcher der goldführende Schlamm in offenen Trögen excentrisch gelagerte und mit Längsrippen oder Schaufeln versehene amalgamierte Kupfertrommeln treibt und durch an dem Boden der einzelnen Tröge angeordnete Quecksilbermasse amalgamiert wird. John J. Hill, Denver, V. St. A.

Kl. 12 h. E. 8 728. Elektrolytischer Apparat. Francis Edward Elmore, London.

Kl. 21 b. H. 29 952. Taschenbatterie, deren Elemente aus zwei einzelnen, gleichzeitig als Elektrodenträger dienenden Behälterteilen zusammengesetzt sind. Wilh. Heym, Berlin.

Kl. 85a. K. 23 449. Verfahren zum Reinigen und Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft. Hermann Koschmieder, Charlottenburg.

Erteilungen.

Kl. 21 b. 143 629. Verfahren zur Herstellung von gleichzeitig als Planté- und Faure-Elektroden verwendbaren Sammlerelektroden mit die wirksame Masse bedeckenden durchlässigen Metallhüllen. Dr. Hippolyte Celestre und Chevalier Francesco Gondrand, Mailand.

Kl. 21 b. 143 694. Elektrode für elektrische Sammler. Chaimsonowitz Prosper Elleson und Wladimir de Bobinsky, Paris.

Kl. 21 c. 143 695. Verfahren zur Verhinderung des Verbrennens der metallischen Anschlussstücke von geschlossenen Schmelzsicherungen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 c. 143 697. Verfahren zur Herstellung von Widerstandselementen aus Drahtspiralen, Voigt & Haeffner Akt.-Ges., Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 21 f. 143 559. Verfahren zur Vermeidung der Russabscheidung beim Präparieren der Kohlefäden für Glühlampen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 f. 143 560. Verfahren zur Vermeidung der Russabscheidung beim Präparieren der Kohlefäden für Glühlampen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, Zus. z. Pat. 143 559.

Kl. 48a. 143 575. Verfahren zur Verhütung des Ausblühens und Rostens von galvanisch plattierten Gegenständen. Christian Weber, Berlin.

Kl. 48a. 143 576. Verfahren zur Herstellung innen vernickelter Metallgefässe. C. Steinweg, Lüdenscheid.

Kl. 12 i. 144 109. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten. The National Electrolytic Company, Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 21 b. 144 209. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse von Sammlerelektroden bezw. der depolarisierenden Masse von Primärelementen. R. v. Grätzel, Hannover.

Kl. 40a. 144 282. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden. Dr. Stanislaw Laszczynski, Miedzianka b. Kielce, Russ.-Polen.

Kl. 21 b. 144 492. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für Bleisammlerelektroden. The Albion Battery Company Limited, London.

Kl. 21 f. 144 617. Verfahren zur Verbindung von Elektrolytglühkörpern mit den metallenen Zuleitungsdrähten. Marshall Wilfred Hanks, Pittsburgh.

Kl. 40a. 144 667. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Calcium. Dr. Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem, Aachen.

Kl. 48a. 144 548. Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen. »Columbus« Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 48a. 144 549. Verfahren zur Vorbereitung von Metallgegenständen für die galvanoplastische Wiedergabe in heissen Elektrolyten. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 b. 200 436. Einrichtung zum Halten der Platten an transportablen Akkumulatoren, welche aus Erhöhungen am Deckel des Akkumulators besteht, die bis auf die Akkumulatorplatten reichen. Oswald Klemm, Leipzig.

Kl. 21 b. 200 437. Schutzeinrichtung gegen Verspritzen von Flüssigkeiten an transportablen Akkumulatoren, welche aus einer unter der Einfüllöffnung angebrachten Schutzrinne besteht. Oswald Klemm, Leipzig.

Kl. 12 d. 201 182. Filtrierapparat nach Gebrauchsmuster 175 107 mit den Innenraum nur teilweise ausfüllenden Filtrierelementen und mit über diesem mündendem, mit seitlichen Oeffnungen versehenem Einlaufsrohr. Heinrich Lieberich, Neustadt a. d. Haardt.

Kl. 21 b. 201 776. Nachfüllbares Trockenelement mit hygroskopischem Elektrolytträger und bis auf den Boden reichenden Füllrohren. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 b. 201 890. Trockenelement mit Einfüllöffnung für den Elektrolyten am oberen Boden. Frau Caroline Schmidt, Berlin.

Kl. 21 e. 201 882. Flüssigkeitswiderstand mit konischem, die Elektroden kurzschliessendem Tauchkörper. Elektrizitäts-Aktien-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 21 f. 201 854. Schwachstrombatterie, bei welcher der die Glühlampe des Beleuchtungskörpers durchfliessende Strom auf zwei oder mehrere Reihen von hintereinandergeschalteten Elementen verteilt wird. Heinrich Meyer, Charlottenburg.

Kl. 21 h. 201 766. Elektrischer Schmelzofen mit ringförmigem Widerstand, welcher in einer Rinne auf Rosten liegt und von einer Koksfüllung umschlossen wird. Christian Diesler, Koblenz.

Kl. 21 b. 202 144. Akkumulatorgehäuse aus Pappe, Holz oder dergleichen mit innerer Isolierschicht. Max Günther, Berlin.

Kl. 21 b. 202 158. Trockenfüllelement mit einem bis nahe an den Gefässboden reichenden Füllrohr und einem nur wenig in das Gefäss ragenden Luftentweichungsrohr, beide in der inneren Kohle gelagert und mit einem aufsaugfähigen Stoff umgeben. C. A. Krüger, Pankow b. Berlin.

Kl. 21 b. 202 593. Luftdicht schliessender Deckel für Elemente, Akkumulatoren, Einmachegläser und dgl., welcher mit einer Gummidichtung versehen ist und mittels eines excentrisch wirkenden Hebelbügelverschlusses auf das Gefäss gepresst wird. Heinrich Dahmen, Friesheim, Rhld.

Kl. 21 b. 202 637. Kastenartig gestaltete, die Füllmasse einschliessende Bleiplatte für Akkumulatoren. Georg Rapp, Kahla.

Kl. 21 b. 203 256. Trockenelement mit aus einem Stück ohne Naht gezogenem Zinkzylinder, der mit einer Längsrinne versehen ist. Frau Luise Kummo, Berlin.

Kl. 21 b. 203 319. Mit Erregerflüssigkeit am oberen Ende füllbares Trockenelement oder Trockenbatterie mit Füllöffnung, Luftaustrittsrohr und zwischen den beiden Elektroden angeordneter Asbestlage zum Aufsaugen resp. Sammeln der später erst aufzufüllenden Erregerflüssigkeit. Paul Brandt, Schöneberg b. Berlin.

Kl. 21 b. 203 566. Thermoelektrische Säule, bestehend aus einem von einem Mantel umschlossenen und aus Metallplatten oder Ringen der thermoelektrischen Spannungsreihe zusammengesetzten Rippenrohr mit die Lötstellen bildenden Innen- und Aussenrippen. Anton Kreidler, Stuttgart.

Kl. 21 b. 203 672. Elektrodenplatte für elektrische Akkumulatoren, welche aus zwei Reihen von sich kreuzenden Drähten gebildet ist. Alexis Cance, Paris.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 7. Oktober 1903.

ÜBER DIE BESTANDTEILE DER SILICIUMHALTIGEN PRODUKTE DER ELEKTROMETALLURGIE.

Von *M. P. Lebeau.**)

Die ersten Resultate, welche ich bei Gelegenheit des Studiums der Eisen-Siliciumverbindungen erhalten habe, waren bereits der Gegenstand einer Mitteilung auf dem IV. Internationalen Kongress für angewandte Chemie im Jahre 1900. Schmilzt man ein Gemisch von Kupfersilicid und Eisensilicid, so gelingt es, das Eisensilicid von der Formel Si Fe in reinem krystallisiertem Zustande zu erhalten; ändert man die Menge der Einzelbestandteile des ursprünglichen Gemisches: Kupfer, Silicium und Eisen, so entsteht das Silicid Si Fe in Form einzelner Krystalle, wie bereits Hahn angegeben und später Moissan eingehend nachgewiesen und beschrieben hat. Derselbe Prozess führt auch zur Darstellung eines neuen Silicides, des Kobaltsilicides Si Co. — Endlich führt das Studium des Ferrosiliciums, welches 10—30% Silicium enthalt, zu dem Ergebnis, dass man als die einzigen und bestimmt charakterisierbaren Bestandteile dieser Produkte die Silicide Si Fe und Si Fe_2 annehmen darf.

Im weiteren Verfolg dieser Untersuchungen ist es inzwischen gelungen, das Silicid des Eisens von der Formel Si_2 Fe in vollkommen krystallisiertem Zustand zu erhalten, eine Verbindung, die bereits de Chalmot angeführt hat, deren Existenz jedoch in Zweifel gezogen worden war. Zum Zwecke, diese Bildungsweise der Metallsilicide weiter auszugestalten, wurde die Wirkung einer sehr grossen Anzahl von Metallen auf Kupfersilicide studiert. Eine Anzahl dieser, wie das Silber, das Zink, das Zinn, das Aluminium zeigen eine solche Affinität zum Kupfer, dass sie mit ihm Legierungen bilden. Hierbei wird das Silicium in Freiheit gesetzt und findet sich dann krystallisiert in der erstarrten und abgekühlten Masse. Im Gegensatze hierzu reagieren andere Metalle auf das geschmolzene Kupfersilicid, indem sie sich mit dem Silicium zu einem bestimmten Silicid verbinden oder indem sie gleichzeitig Verbindungen sowohl mit dem Silicium wie mit dem Kupfer ergeben. Wenn man das Mischungsverhältnis einer solchen dreifachen Vereinigung aus Kupfer, Silicium und einem derartigen Metalle ändert und wenn man zugleich das Gewichtsverhältnis dieses Metalles zu dem des Kupfers konstant lässt, während man die Gewichtsmengen des Siliciums ändert, so vermag man eine Reihe chemischer Systeme zu erzeugen, in welchen, abgesehen

*) Autoreferat nach einem Vortrage auf dem V. Intern. Kongress für angewandte Chemie zu Berlin.

von den möglichen Verbindungen des Kupfers und des erwähnten Metalles eine oder mehrere bestimmte Silicide zu existieren vermögen.

Die vollständige Kenntnis der verschiedenen Bestandteile solcher Gleichgewichte kann nur dadurch erhalten werden, dass man gleichzeitig die Entstehungsprozesse auf chemischem, mechanischem und metallographischem Wege verfolgt. Beschränkt man sich im Gegensatze hierzu auf das Studium der nach dem Erstarren noch vorhandenen Metallsilicide, so ist das Problem viel leichter zu lösen. Diese Verbindungen sind nämlich fast immer durch die gewöhnlichen Aufschlussreagentien wenig angreifbar. Salpetersäure z. B., welche Kupfer und die meisten seiner Legierungen sehr leicht löst, ist fast ohne jede Einwirkung auf eine grosse Zahl der Silicide, welche man aus dem letzteren darzustellen vermag.

Wenn man eine Serie metallischer Schmelzproben darstellt, welche bestimmte Gewichtsmengen der Elemente Kupfer, Silicium und eines zweiten Metalles enthalten, so kann man daraus mit Hilfe geeigneter Reagentien sehr leicht Rückstände isolieren, welche eines oder mehrere Silicide enthalten. Die so erhaltenen Produkte sind fast durchweg gut krystallisiert.

Durch Analyse und mikroskopische Untersuchungen ist es leicht, ihre wahre Natur zu bestimmen und durch Verfolgung der Bildungsbedingungen gelingt es, die Umstände festzustellen, unter denen man ein bestimmtes Silicid erhält.

Durch Anwendung dieser Methode auf das Studium der Silicide im System der Metalle der Eisengruppe habe ich die bestimmten nachfolgenden Verbindungen erhalten:

$SiFe_2$	$SiCo_2$	$SiMn_2$	$SiCr_3$
$SiFe$	$SiCo$	$SiMn$	$SiCr_2$
Si_2Fe	Si_2Co	Si_2Mn	Si_2Cr_3
			Si_2Cr

Die Silicide des Chroms sind zusammen mit Herrn Figueras studiert worden. Die Nickelverbindungen, welche den Siliciden des Eisens, des Kobalts und des Mangans zu korrespondieren scheinen, konnten bis jetzt noch nicht im Zustand der Reinheit erhalten werden, da sie im Angriffe der Reagentien zu wenig Widerstand entgegensetzen.

Ausserdem wurde eine gewisse Anzahl von industriellen Siliciumprodukten untersucht, wie Ferrosilicium und Mangansilicium, in welchen als ausgesprochene Bestandteile diese verschiedenen Silicide erkannt wurden. Endlich hat die Prüfung der geschmolzenen Silicide dazu geführt, anzunehmen, dass das Silicium darin im Zustande des Eisensilicids von der Formel $SiFe_2$ enthalten ist.

ÜBER EIN NEUES AUSGANGSMATERIAL (CALCIUMCYANAMID) ZUR HERSTELLUNG VON ALKALICYANIDEN [1].

Von *Dr. Gg. Erlwein.*

Die Bestrebungen, Cyan und Cyanverbindungen unter Benutzung des Luftstickstoffs und Heranziehung der verschiedenartigsten Verbindungen und Reaktionsgemische herzustellen, sind schon so alt wie die Technik des Cyankaliums und des Blutlaugensalzes, doch haben die in der Litteratur in grosser Anzahl vorhandenen Vorschläge, von denen hauptsächlich diejenigen von Lewis Thomson, Fownes und Young, Bunsen und Playfair, Possaz und Boissière, sowie von Marguerite und Sourdeval und die daran sich anschliessenden Arbeiten von Mond genannt seien, eine technische Bedeutung nicht erreicht. Erst als es den vereinten Arbeiten der Chemiker und Elektrotechniker gelungen war, den von Moissan und Willson vorgezeichneten Weg zur Erzeugung von Carbiden der alkalischen Erden zu einem technischen zu gestalten und daran gedacht werden konnte, die Carbide als Ausgangsmaterial für die Cyanbildung zu verwenden, entstanden technische Methoden, welche die Verwertung des Luftstickstoffs für Cyankaliumherstellung ermöglichten und die wegen des dabei als Zwischenprodukt entstehenden Cyanamids als Cyanamidmethoden bezeichnet werden können. Zu diesen Cyanamidmethoden, die in ihrer weiteren Ausbildung das Carbid als Ausgangsmaterial entbehrlich machten, gehören

[1]) Vortrag, gehalten in Sektion II des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903.

die Methoden der Cyanidgesellschaft, über die ich zu referieren habe.

Den Ausgangspunkt zu den von der Cyanidgesellschaft ausgearbeiteten technischen Verfahren bilden die in weiteren Fachkreisen bekannt gewordenen Patente der Herren Dr. Frank & Caro[2]), in deren Mittelpunkt die von den Genannten gefundene und studierte Thatsache steht, dass die Carbide der alkalischen Erden mit Stickstoff Verbindungen geben, die durch weiteres Umschmelzen mit geeigneten Flussmitteln in die entsprechenden Alkalicyanide übergeführt werden können.

Die auf Initiative von Siemens & Halske mit der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und Dr. Frank gegründete Cyanidgesellschaft, die mit den Dr. Frank'schen Patenten auch ein von ihm in den Fabrikräumen der Dynamit-Gesellschaft-Hamburg im Versuchsbetriebe vorbereitetes Blutlaugensalz, bezw. Cyankaliumverfahren übernahm, stellte es sich zur Aufgabe, dasselbe nachzuprüfen und technisch in einer in den Räumen der Scheideanstalt errichteten Versuchsanlage weiter auszubilden.

Bei diesem im Kleinen ausprobierten Blutlaugensalzverfahren war der technische Gang der, dass das sehr reaktionsfähige, fein gemahlene Baryumcarbid in hermetisch geschlossenen glühenden Eisenmuffeln der Wirkung des reinen Stickstoffs ausgesetzt und die dadurch erhaltene Stickstoffverbindung durch Umschmelzung mit Soda in die Cyanverbindung des Baryums übergeführt wurde. Durch Lösung der Cyanbaryum-Sodaschmelze in Wasser erfolgte dann unter Rückbildung von kohlensaurem Baryt ($BaCO_3$, Witherit), der nach Trocknung wieder im Kreislauf in den Carbidofen zurückwanderte, die Bildung von Cyannatrium, dessen Lösung im weiteren Operationsgang durch kohlensaures Eisen in Lösungen von gelbem Natronblutlaugensalz umgewandelt wurde. Aus den filtrierten Lösungen des Blutlaugensalzes wurde nach Eindampfen im Vacuum krystallinisches Blutlaugensalz $Na_4\,Fe\,Cy_6 + 10H_2O$ gewonnen. Das durch Umkrystallisieren erhaltene reine Natron-Blutlaugensalz sollte als solches auf den Markt gelangen oder nach bekannten Methoden auf Cyannatrium umgeschmolzen werden.

Das chemisch Interessante bei dem eben charakterisierten Gang der Blutlaugensalzherstellung über Baryum-Carbid ist die von Frank & Caro im Verein mit Dr. Rothe beobachtete Erscheinung, dass bei der Einwirkung von Stickstoff auf das Baryumcarbid ganz gegen Erwarten nur ca. 30% des in Reaktion tretenden Carbids in Baryumcyanid im Sinne der Gleichung $Ba\,C_2 + N_2 = Ba\,(CN)_2$ umgewandelt werden, während aus dem übrigen Carbid unter Kohlenstoffausscheidung der Stickstoffkörper Baryumcyanamid, $Ba\,CN_2\ (+ C)$ gebildet wird, der erst durch Umschmelzen mit Soda unter Wiedereintritt von Kohle in Cyanbaryum übergeht.

Die technischen Resultate in der Frankfurter Versuchsstation bestätigen die von Frank früher in Hamburg erzielten und von mir im Auftrage der Siemens & Halske A.-G. dort nachgeprüften Werte. Das im Versuchsbetrieb verwandte, fein gemahlene Baryumcarbid, das meist 80% war, nahm im Durchschnitt 90% des theoretisch möglichen Stickstoffs auf und lieferte eine azotierte Masse mit rd. 11% Stickstoff, von dem beim Abzug der beim Umschmelz-, Auflösungs- und Eindampfungsprozess im Durchschnitt 86% in Form von handelsfähigem Cyanidstickstoff gewonnen wurden.

Das Auflösen des Schmelzprodukts der azotierten Baryumcarbidmasse mit Soda, das meist einen 22% KCy entsprechenden Cyanwert aufwies, das Abfiltrieren des zurückgebildeten Baryumkarbonats durch Filterpressen, die Ueberführung der Cyannatriumlösung in gelbe Blutlaugensalzlösung, das Abfiltern, Eindampfen und Krystallisieren der letzteren boten keine wesentlichen technischen Schwierigkeiten, ebenso wie sich auch das erhaltene Natronblutlaugensalz nach den bekannten Methoden, unter Benutzung von Soda oder Na-metallicum, leicht in ein 100% KCy entsprechendes Cyannatrium umschmelzen liess.

Nachdem das Baryumcarbidverfahren in der ursprünglichen Frank'schen Form und später in einer etwas modifizierten Form eine Zeit lang in Frankfurt durchprobiert war und nach Analogie der Hamburger Vorversuche Ausbeuten entsprechend 75—80% von dem aufgenommenen Stickstoff erzielt worden waren, gelang es der Cyanidgesellschaft einer Anregung des mitarbeitenden Chefchemikers Pfleger folgend, das Baryumcarbid, das bis dahin allein technisch und ökonomisch für azotierbar gehalten wurde, vorteilhaft durch das Calciumcarbid zu ersetzen, dessen Herstellung wesentlich einfacher ist, als die des Baryumcarbids. Mit der Verwendung von Calciumcarbid an Stelle von Baryumcarbid war ein wichtiger weiterer

[2]) D. R. P. No. 88 363, D. R. P. No. 92 587, D. R. P. No. 95 660, D. R. P. No. 108 971, D. R. P. No. 116 087, D. R. P. No. 116 088.

Schritt für die Ausbildung und Entwicklung des Cyanverfahrens der Cyanidgesellschaft gethan, da mit diesem Uebergang durch die Azotierung gleichzeitig Körper resultierten, die sich, wie hier nur angedeutet werden möge, ausser zur Umschmelzung auf Cyankalium bezw. Natrium auch zu Zwecken der Pflanzendüngung als Ersatz des schwefelsauren Ammons oder des Chilesalpeters nach den Versuchen von Prof. Wagner, Darmstadt und Dr. Gerlach, Posen, für geeignet erwiesen haben.

Auch bei der Verwendung von Calciumcarbid als Ausgangsmaterial zeigten grössere Versuchsreihen, dass sich der Stickstoff nicht direkt unter Bildung von Cyanid, sondern von Cyanamid unter Kohlenstoffausscheidung an das Carbid im Sinne von $Ca C_2 + N_2 = Ca CN_2 + C$ anlagert.

Entsprechend dem gegenüber Baryumcyanamid in mehreren Punkten abweichenden chemischen und physikalischen Verhalten des Calciumcyanamids erwies sich zur Herstellung von Cyaniden die Ausarbeitung eines anderen Operationsgangs als beim alten Barytverfahren notwendig. Der auch bald gefundene, dem Calciumcyanamid angepasste Operationsgang ist in seinen Hauptzügen charakterisiert durch ein anderes Schmelzmittel, nämlich Kochsalz anstatt Soda, durch Verwendung von Mineralsäure als Austreibemittel für Blausäure, durch Benutzung von Vorlagen von Alkalilaugen als Absorptionsmittel und von Vacuumapparaten zum Eindampfen der Cyannatriumlösung.

Das Calciumcarbid, das als 75—80 %iges Produkt in den Betrieb geht, nimmt bei richtiger Leitung des Azotierungsprozesses, der im Muffelbetrieb mit freiem Feuer ebenso gut wie im elektrischen Wärmestrahlungsofen vor sich geht, zwischen 85 % und 95 % der theoretischen Stickstoffmenge auf und bildet eine mit Kalk und Kohle verunreinigte, schwarz gefärbte Calciumcyanamidmasse mit 20—23,5 % fixierten Stickstoffs, der beim Umschmelzprozess mit 90—95 % zur Cyanidbildung ausgenutzt wird, sodass als erste Cyanschmelze eine Masse mit einem hohen Cyangehalt entsteht. Die weitere Verarbeitung dieser Schmelze zu handelsfähigem Cyannatrium auf wässrigem Wege erwies sich ohne Auftreten grösserer Verluste als technisch unschwer durchführbar.

Um die Mitte des Jahres 1901, wo die Frankfurter Scheideanstalt sich von uns trennte, wurde der Versuchsbetrieb nach Berlin verlegt und unter technischer Führung der Siemens & Halske A.-G. weitergeführt. Es wurden dann bald belangreiche Verbesserungen in der Oekonomie und auch neue Fabrikationsmethoden gefunden.

In erster Linie wurden die Herstellung reinen Stickstoffs und die Stickstoffaufnahme beim Azotieren ökonomisch verbessert.

Sodann wurde die Aufgabe gelöst, das Calciumcyanamid auch mittelst eines neuen direkten Prozesses im elektrischen Widerstandsofen aus Kalk-Kohlegemischen nach: $CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO$ herzustellen, und zwar billiger als über Carbid. Diesem letzteren Ergebnis wird für die weitere Entwicklung der gesamten Arbeiten der Cyanidgesellschaft eine grosse technische Bedeutung beigemessen, da sich das Cyanamidprodukt, das nach diesem von Siemens & Halske in Vorschlag gebrachten direkten Verfahren entsteht, sowohl für die Cyanidherstellung als auch für die Zwecke der Stickstoffdüngung als gleichwertig mit dem über Calciumcarbid erhaltenen Calciumcyanamid gezeigt hat.

Ferner ergab sich, dass das Amid der Cyanamidsalze, sowohl das durch Azotierung des gewöhnlichen Carbids, wie das mittelst des direkten Verfahrens aus Kalk-Kohle im Widerstandsofen erzielte Ca-Cyanamid, durch einen technisch einfach gestalteten Auslaugungsprozess in Form des krystallinischen Dicyandiamids sich isolieren liess. Dieses feste weisse Dicyandiamid von salmiakähnlichem Aussehen hat sich als Ausgangsmaterial für ein neues technisches Cyankaliumverfahren bewährt, bei dem, unter Umgehung von umständlichen wässrigen Operationen, durch einfache Umschmelzmethoden ein weisses 100 %iges Handelscyannatrium bezw. Cyankalium resultiert.

Das eben skizzierte, auf Grundlage der Martinikenfelder Versuche von der Cyanidgesellschaft ausgearbeitete Verfahren beruht auf der Verwendung von 66 % N haltigem Dicyandiamid, das aus der nach dem direkten Prozess gewonnenen Calciumcyanamidmasse, die meist 12—14 % N hat, erhalten wird. Beim Umschmelzen des Dicyandiamids, das praktisch in geeigneten Apparaten mit Soda vorgenommen wird, wird von dem Stickstoff ein beträchtlicher Prozentsatz in Cyanid übergeführt, während ausserdem noch flüchtiges Ammoniak und als Sublimationsprodukt ein Gemisch von Cyanamiden darunter Melamin (Tricyantriamid) entsteht. Das beim Schmelzprozess entweichende Ammoniak wird in bekannter Weise in Schwefelsäure als schwefelsaures Ammoniak aufgefangen, das sublimierte hochstickstoffhaltige Cyanamidgemisch wird zur weiteren Ausnutzung seines

Stickstoffs zu Cyan wieder in den Schmelzprozess zurückgeführt.

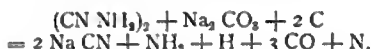
Die Reaktionen, nach denen das Dicyandiamid-Verfahren verläuft, lassen sich, von der aus dem Ofen kommenden schwarzen Cyanamidmasse angefangen, annähernd darstellen durch folgende Formeln:

a) bei der Laugung:



$$2 CaCN_2 + 4 H_2O = 2 Ca(OH)_2 + (CN NH_2)_2$$

b) bei der Umschmelzung, bei der mehrere Reaktionen nebeneinanderlaufen z. B.:



$$(CN NH_2)_2 + Na_2 CO_3 + 2 C$$
$$= 2 Na CN + NH_3 + H + 3 CO + N.$$

Das im Schmelzprozess entstehende Cyankalium resp. Cyannatrium ist, wie schon oben kurz erwähnt, ein vollständig reines, weisses, krystallinisches Produkt, das ohne irgendwelche weitere Reinigungs-Operationen zu erfordern, den besten Handelsmarken gleichwertig ist. —

Beiläufig sei noch berichtet, dass es der Cyanidgesellschaft im Verlauf ihrer Versuche mit Carbiden (durch Zusammenschmelzen von azotiertem Calciumcarbid und Kochsalz) gelungen ist, zu einem Präparat mit einem Cyankaliwert von 30 % zu gelangen, in dem die Gestehungskosten des Cyankaliums bezw. Cyannatriums äusserst gering sind und das sich nach eingehenden Versuchen von tüchtigen Spezialisten auf dem Gebiete der Goldlaugerei durch Cyankali als sehr brauchbar und äquivalent mit reinem Cyankalium erwiesen hat. Dieses »Cyankaliumsurrogat« genannte Präparat wird daher, in Ländern mit Goldbergbau fabriziert, eine ausgedehnte Verwendung finden können.

Noch eine allgemeine Bemerkung:

Die Cyanamid-Methoden der Cyanidgesellschaft, besonders die zwei zuletzt in ihrem technischen Operationsgang skizzierten Calciumcyanamid- bezw. Dicyandiamid-Methoden zur Gewinnung von Alkalicyaniden, bei welchen die lang erstrebte Verwendung des Luftstickstoffes zur Cyanidbildung technisch realisierbar geworden ist, dürften dazu berufen sein, in der Cyanidtechnik in der nächsten Zeit eine nicht unbedeutende Rolle zu spielen und werden voraussichtlich von den Ländern aus zu einer kommerziellen Entwicklung gelangen, denen billige Wasserkräfte zur Erzeugung der dabei erforderlichen elektrischen Energie zur Verfügung stehen.

An dieser Stelle sei es gestattet, auch noch darauf besonders hinzuweisen, dass die durch die erwähnten Prozesse der Cyanid-Gesellschaft ermöglichte technische billige Darstellung von Cyanamid und seinen Polymeren eine theoretisch und praktisch gleichwichtige Bedeutung für die Synthesen der so wertvollen organischen Harnstoffderivate haben dürfte.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass als technische Mitarbeiter der Cyanid-Gesellschaft Berlin ausser dem Gesellschaftsmitglied Dr. A. Frank und mir noch die Herren M. Voigt von der Siemens & Halske, A.-G. und Herr Dr. A. Frank jun. fungieren.

DIE ROLLE DES KOHÄSIONSDRUCKES, DES DOPPLERSCHEN UND DES WEBERSCHEN GRUNDGESETZES IN DER THEORIE DER ELEKTROLYSE.

Von *Rudolf Mewes*, Ingenieur und Physiker. (Schluss.)

II. Ueber die Theorie der Elektrolyse.

Wie aus den Darlegungen in dem ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit hervorgeht, werden bei der Elektrolyse die zwischen den einzelnen Atomen der Elektrolyten wirksamen Kohäsionskräfte durch den Einfluss des elektrischen Stromes überwunden und nicht nur eine Lockerung bezw. Scheidung der Molekül- und Atomgruppen bewirkt, sondern diese Trennung wird in der Weise ausgeführt, dass die beiden Bestandteile des Elektrolyten, wenn man sich auf binäre Verbindungen zur Vermeidung zu verwickelter Vorgänge bei der an sich schon schwierigen theoretischen Behandlung dieses Problemes beschränkt, stets in derselben Weise und Richtung durch die Kraft des elektrischen Stromes voneinander entgegen der chemischen Bindekraft und bei gasförmig sich abscheidenden Elektrolytenteilen auch gegen die Kohäsion der Radikale der einzelnen Radikale unter einander getrennt werden.

Die Grösse der bei der Elektrolyse aufzubrauchenden elektrischen Kraft muss also im Stande sein, nicht nur die Kohäsion der Atome der einzelnen Radikale, sondern auch die chemische Bindekraft der Radikale untereinander zu überwinden. Die Grösse der bei der Elektrolyse erforderlichen Kraft richtet sich, entsprechend den zahlreichen angestellten Versuchen der Elektrochemiker, nach dem Faraday'schen Gesetze der elektrolytischen Aequivalente. Man würde daher ohne weiteres die Grundgleichung der Elektrolyse hinschreiben können, wenn die Grösse des Kohäsionsdruckes der flüssigen Elektrolytenteile, ferner die Grösse der chemischen Bindekraft oder des chemischen Druckes der Atomradikale unter einander und schliesslich auch das Gesetz bekannt wäre, nach welchem die einzelnen Atome der Elektrolyte, welche entsprechend den neueren Anschauungen über die Konstitution der Materie Bewegungen bestimmter Art (Vibrationsschwingungen) um ihr Bewegungszentrum ausführen, sich wechselseitig anziehen.

Nun habe ich die Gesetze der Kohäsion bezw. des Molekulardruckes bereits in der »Physik des Aethers« aus der Sellmeier'schen Absorptionstheorie hergeleitet und nachgewiesen, dass der Cohäsionsdruck der verschiedenen Metalle im flüssigen Zustande im engsten Zusammenhange mit dem Leitungsvermögen derselben für den elektrischen Strom und somit auch mit der brechenden Kraft steht.

Da ich in Heft 4 der »Elektrochemischen Zeitschrift« in einer Tabelle, die aus der brechenden Kraft berechneten Leitungsfähigkeiten mit der beobachteten Oberflächenspannung oder dem Kohäsionsdruck und dem Leitungsvermögen der kohärierenden Flüssigkeiten verglichen habe, so kann ich mich hier auf die Bemerkung beschränken, dass die erhaltenen Zahlenwerte trotz einzelner Abweichungen, welche, da die Versuche von verschiedenen Beobachtern und nicht an völlig gleichmässigen Stoffen angestellt worden sind, erklärlich sind, den behaupteten gesetzmässigen Zusammenhang unschwer erkennen lassen.

Ausserdem kommt hier noch als wesentlich in Betracht, dass durch die in Wiedemann's Annalen enthaltenen Arbeiten von Pies Bohl der experimentelle Nachweis geführt ist, dass die Molekularanziehung ebenso wie die allgemeine Massenanziehung mit dem umgekehrten Quadrate der Entfernung der Moleküle von einander abnimmt, dass also auch für die Kohäsionskraft der Moleküle das von mir aus dem quadratischen Wirkungsgesetze der Aetherschwingungen abgeleitete Zwischenvolumengesetz oder das sogenannte räumliche Kraftbethätigungs - Gesetz der statischen Schwingungen gültig ist.

Es handelt sich aber im vorliegenden Falle darum, zu ermitteln, ob dies Kraftbethätigungsgesetz der Molekularkräfte auch noch für verschiedene Temperaturänderungen gültig ist. Mit anderen Worten heisst dies, ob die von mir an anderer Stelle bereits früher für verschiedene äussere Drucke bei beliebigem Volumen und beliebiger Temperatur aufgestellte allgemeine Zustandsgleichung der Stoffe

$$(p + z)(v_t - x) = (p_0 + z_0)(v_0 - x)(1 + \alpha)^{T_t - T_0}$$

auch wirklich bei Berücksichtigung des Kohäsionsdruckes und des äusseren Druckes (Gasspannung) für die berechneten und beobachteten Volumina dieselben Zahlenwerte ergiebt. Um dies nachzuweisen, habe ich für Quecksilber entsprechend der obigen Formel aus den in den Landolt'schen Tabellen angegebenen Beobachtungen über Druck, Volumen und Temperatur eines Gramm Quecksilber die Werte von z, d. h. die Kohäsionsdrücke mit steigender Temperatur unter Berücksichtigung des Bohl'schen Gesetzes berechnet und in der letzten Zahlenreihe die erhaltenen Werte zusammengestellt. In dieser Tabelle sind auch zugleich, indem

$$p_0 = 0{,}02 \text{ mm}, \ \alpha = 0{,}00256,$$
$$\log(1 + \alpha) = 0{,}0011 \text{ und } v_0 - x = 0{,}00457,$$
$$x = 0{,}0689831$$

gesetzt wurde, auch die Volumina für die verschiedenen Temperaturen ohne Berücksichtigung der Aenderung des Gesamtdruckes durch Aenderung der Spannung der Quecksilberdämpfe mit steigender Temperatur berechnet worden. Die geringen Abweichungen der so erhaltenen theoretischen Zahlen von den Beobachtungswerten beweisen, mit welcher Genauigkeit das auf den Molekulardruck Rücksicht nehmende allgemeine Zustandsgesetz thatsächlich zutrifft.

Der beobachtete Molekulardruck z ist derjenige eines Gramm Quecksilber in Millimeter Quecksilbersäule; derselbe beträgt für die gewählte Gewichtseinheit 1 g bei 0° 507 mm, ein Wert, welcher mit dem von Dr. Eugen Dühring nach ganz anderer Methode ermittelten Werte durchaus nicht stimmt und auch nicht stimmen kann, da ja Dühring nur einen ganz irreführenden Näherungswert nach einer falschen Methode, deren Darlegung ich hier nicht übergehen kann und zur Klarlegung des gemachten Versehens unten folgen lasse, ermittelt hat. Aus

unten noch näher zu erläuternden Gründen halte ich den von mir gefundenen Wert für den richtigeren, zumal derselbe mit den Beobachtungen durchweg übereinstimmende Rechnungswerte liefert; denn der Kohäsionsdruck kann, wie schon jetzt vorweg bemerkt wird, nicht grösser als die Zug-, Druck-, Biegungs- oder Scheerfestigkeit sein.

Tabelle für Quecksilber.

Spannung mm	Temperatur °C.	Volumen 1 g Quecksilber in ccm beobachtet	Volumen 1 g Quecksilber in ccm berechnet	Ausdehnungskoeffizient	Differenz	Kohäsionsdruck (Zug) z für 1 g mm
0,0200	0	0,0735532	0,0735532	0,00018179	0,0000000	507
0,0268	10	0,0736869	0,0736723	0,00018180	— 0,0000146	493
0,0372	20	0,0738207	0,0737944	0,00018181	— 0,0000263	479
0,0530	30	0,0739544	0,0739198	0,00018183	— 0,0000346	466
0,0767.	40	0,0740882	0,0740484	0,00018186	— 0,0000419	454
0,1120	50	0,0742221	0,0741802	0,00018189	— 0,0000407	442
0,1643	60	0,0743561	0,0743154	0,00018193	— 0,0000357	432
0,2410	70	0,0744901	0,0744544	0,00018198	— 0,0000275	421
0,3528	80	0,0746243	0,0745968	0,00018203	— 0,0000057	411
0,5142	90	0,0747586	0,0747429	0,00018209	— 0,0000004	402
0,7455	100	0,0748931	0,0748927	0,00018216	+ 0,0000188	392
1,0734	110	0,0750276	0,0750464	0,00018224	+ 0,0000419	383
1,5341	120	0,0751624	0,0752043	0,00018232	+ 0,0000687	375
2,1752	130	0,0752974	0,0753661	0,00018241	+ 0,0000986	367
3,0592	140	0,0754325	0,0755321	0,00018250	+ 0,00001346	360
4,2664	150	0,0755679	0,0757025	0,00018261	+ 0,00001737	352
5,9002	160	0,0757036	0,0758772	0,00018272	+ 0,00002170	345
8,0912	170	0,0758394	0,0760564	0,00018284	+ 0,00002648	382
11,0000	180	0,0759755	0,0762403	0,00018296	+ 0,00003170	331
14,8400	190	0,0761120	0,0764290	0,00018309	+ 0,00003739	325
19,9000	200	0,0762486	0,0766225	0,00018310	+ 0,00003739	320
242,15	300	0,0776355	0,0787878	—	—	268
797,94	360	0,0784891	0,0804022	—	—	241

Die letzte Zahlenreihe ist aus der allgemeinen Zustandsgleichung

$$(p + z)(v_t - x) = (p_0 + z_0)(v_0 - x)(1 + \alpha)^{T_1 - T_0}$$

dadurch erhalten worden, dass man gemäss den Pies-Bohl'schen Versuchen

$$z(v_t - x) = z_0(v_0 - x)$$

gesetzt und die Gleichung nach z aufgelöst hat. Die so erhaltene Formel lässt ohne weiteres ersehen, dass die Kohäsion mit steigender Temperatur beträchtlich abnimmt, wie ja auch durch das Experiment auf anderem Wege bereits längst festgestellt worden ist, während bei sinkender Temperatur, d. h. also bei erhöhter Wärmeabfuhr, die Kohäsion erheblich zunimmt und bei dem absoluten Nullpunkt ihrem grössten Grenzwerte sich nähert. Als rohes Annäherungsgesetz kann man daher mit Rücksicht auf das verbesserte Zwischenvolumengesetz für die Kohäsion die Beziehung aufstellen, dass die Kohäsion unter gleichen äusseren Drucken der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Hierdurch findet die geringe Kohäsionskraft der Gase und Dämpfe sofort ihre Erklärung, insbesondere, wenn man die Schmelz- und Verdampfungswärme, wie es sein muss, ebenfalls in Rechnung zieht.

Untersuchen wir nun, um die vorliegende höchst wichtige Frage möglichst eingehend zu erledigen, wie Dühring die Kohäsionsgesetze und diejenigen des ihm entgegenwirkenden Wärmedruckes behandelt. Wir wollen zunächst gar nicht in Betracht

ziehen, dass Dühring dabei von der nur als Näherungsformel brauchbaren Zustandsgleichung

$$(p + z)(v - x) = p_0 (v_0 - x) T = bnT$$

ausgeht, also garnicht berücksichtigt, dass Spannung und Volumen der Stoffe in geometrischer Reihe mit der Temperatur sich ändern. Sein Gedankengang ist kurz folgender (siehe Seite 91 und 92 »Neue Grundgesetze der rationellen Physik und Chemie«):

»Differenzieren wir unsere statistische Grundgleichung

$$(p + z)(v - x) = bnT$$

zunächst nach t, unter Vernachlässigung der etwaigen kleinen Veränderung des Molekülvolumens x, so erhalten wir

$$(v - x)\,dp = bndt + bTdn,$$

und hieraus

$$bn = (v - x)\frac{dp}{dt} - bT\frac{dn}{dt}$$

Setzt man den so erhaltenen Ausdruck für bn in die rechteSeite der Stammgleichung ein, so ergiebt sich

$$(p + z)(v - x) = (v - x)T\frac{dp}{dt} - bT^2\frac{dn}{dt}.$$

Dividieren wir nun auf beiden Seiten der Gleichung mit v — x, so findet sich

$$p + z = T\frac{dp}{dt} - \frac{bT^2}{v - x}\cdot\frac{dn}{dt}.$$

Erwägt man nun, dass das auf der rechten Seite dieser letzteren Gleichung zu subtrahierende Glied in der Regel positiv ausfallen wird, da die Wärme meist auf Auflösung der zusammengesetzten Moleküle, also auf eine Vermehrung der Molekülzahl hinwirken, demzufolge n mit der Temperaturerhöhung zunehmen und folglich der Faktor $\frac{dn}{dt}$ des fraglichen Gliedes positiv sein wird, so gelangt man zunächst zu dem Schluss, dass p + z, also auch z, stets kleiner als $T\frac{dp}{dt}$ sein muss. Es lässt sich also ein Maximum für z angeben, sobald man $\frac{dp}{dt}$ kennt. Letztere Grösse ist sowohl für Flüssigkeiten als für feste Körper leicht berechenbar, sofern man deren kubische Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten kennt, wie wir sogleich sehen werden.

Die Ausdehnung eines Körpers durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck wird durch vαdt, seine Kompression durch Druckvermehrung bei konstanter Temperatur durch vβdp dargestellt, wobei α den Ausdehnungs-, β den Kompressibilitätskoeffizienten und v das Ausgangsvolumen bezeichnen. Die Volumenänderung dv, welche durch gleichzeitige Temperaturerhöhung dt und Druckvergrösserung dp hervorgebracht wird, ist also gleich v (αdt — βdp). Wird aber die Temperatur bei konstantem Volumen erhöht, so muss hierdurch der Druck in dem Masse gesteigert werden, dass sich die Ausdehnung, welche bei konstantem Druck eintreten würde, und die Kompression, welche jene Drucksteigerung hervorbringen würde, einander aufheben. Aus der Gleichung

$$dv = v(\alpha dt - \beta dp) = 0$$

ergiebt sich also für diesen Fall $\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}$

Für Quecksilber ist z. B. bei

0^0 $\alpha = 0{,}000\,181\,163$, $\beta = 0{,}000\,000\,295$,

also $\frac{dp}{dt} = 61{,}413$ Atmospbären pro Celsius grad. T ist gleich 274, also

$$\frac{Tdp}{dt} = 274 \times 61{,}413 = 16827.$$

Demgemäss kann p + z für Quecksilber nicht grösser als 16827 Atmosphären sein, und da p in diesem Falle gleich einer Atmosphäre vorausgesetzt wurde, so ergiebt sich, dass der Kohäsionsdruck in Quecksilber von 0^0 16826 Atmosphären oder etwas weniger beträgt.«

Die vorstehende Deduktion Dührings krankt an der von ihm schon vorher dargelegten Grundanschauung über das Wesen der Kohäsion, welche er für gleichwertig mit der statischen Wärmekraft bei sich ändernder Wärmezu- oder -abfuhr hält. Was der Wärmespannung entgegengesetzt sei, darüber bildete er sich folgende Vorstellung. »Bei den Gasen im Grenzzustande ist es fast nur äusserer Druck; bei Flüssigkeiten und festen Körpern hat aber die Wärmespannung in ihrem Ausdehnungsbestreben ein Zusammenhalten der Moleküle mit sich selbst aufzuwiegen. Dieser Zug nach innen, der immerhin Kohäsion heissen mag, bildet gleichsam die Last, welche vorzuschieben ist, wenn die Ausdehnungswirkungen der Wärme sich betätigen sollen, und er ist auch die Gegenpressung, welche sich steigert, wenn bei gleicherhaltenem Volumen die Erhöhung der Temperatur den statischen Druck entsprechend erhöht. Dagegen spielt der äussere Druck bei den Flüssigkeiten und festen Körpern gemeiniglich nur eine äusserst geringfügige Nebenrolle, von der man vorläufig für die Hauptsache ganz absehen kann, wie man im extremen Gaszustande vom innern Zuge völlig absieht.

Auch ist es das Natürlicbste, die Zugkraft zwischen den Molekülen als etwas Selbständiges zu denken, was nur von dem Volumen abhängt, mit der Temperatur aber direkt nichts zu schaffen hat. Uns scheint es sogar ebenso unberechtigt, die Kohäsion unmittelbar als von der Temperatur bestimmt denken zu wollen, als wenn man es sich einfallen liesse, die Schwere als von der Temperatur abhängig zu fingieren.« Nach in der obigen Tabelle enthaltenen Versucben ist aber die Kohäsion thatsächlicb von der Temperatur abhängig; indessen auch nach der Dühring'schen Auffassung, nach welcher die Kohäsion sich mit dem Zwischenvolumen ändert, muss die Kobäsion, da ja das Zwischenvolumen sich mit der Temperatur ändert, ebenfalls von der Temperatur abhängig sein. Wäre dies nicbt der Fall, d. h. würde man die Kohäsion nicht als Wirkung der Wärmestrahlen ansehen, so würde dieselbe als eine von allen übrigen Naturkräften wesentlich verschiedene Urkraft gelten müssen und dadurch das sonst in der Naturwissenschaft allüberall gültige Prinzip der Einheit der Naturkräfte umgestossen und in Frage gestellt werden. Dagegen ergiebt sich aus der oben angeführten Formel Dühring's, dass die Kohäsionskraft z mit steigender Temperatur zunimmt, während dieselbe thatsächlich mit wachsender Temperatur kleiner wird. Es ist von ihm ganz überseben worden, dass die Grösse der Kohäsion lediglich von der abgegebenen Wärmemenge abhängt, welche vom dünnsten Gaszustande bis zur thatsächlich beobachteten Verdichtungsstufe infolge der ausgestrahlten Wärme abgegeben worden ist, dass somit die Kohäsion nur eine besondere Wirkungsform der Wärmestrahlung und durch letztere mechanisch sich vollkommen begreiflich machen lässt, ohne zu einer spezifischen Kohäsionskraft seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Dagegen stellt die von Dühring aus der Formel T berecbnete Zahl 16827 für den Kohäsionsdruck nichts anderes dar als die Spannung, welche man, die Richtigkeit der benutzten Zustandsgleichung vorausgesetzt, durch Erwärmung des auf den absoluten Nullpunkt abgekühlten Quecksilbers bei dem Aufangsvolumen des Nullpunktes auf T° erhalten würde, also die summirte Gegenspannung des Wärmedruckes gegen den äusseren darauf von den Gefasswandungen ausgeübten Druck, nicht aber die Kohäsionsspannung dar.

Die vorstehenden Grundgesetze gelten jedoch, wie schon nebenbei erwähnt wurde, nur für statische Zustände, nicht aber für dynamische Vorgänge, wie solche bei der Elektrolyse in Frage kommen; für diese muss man vielmehr das dynamische Kraftbethätigungsgesetz, wie solches sich aus der Uebertragung des Doppler'schen Prinzips auf die Arbeitsleistung der Aetherschwingungen der Wärme, des Lichtes und der Elektrizität und der Schwerkraft ableiten lässt. Denn bei der Elektrolyse werden nicht nur die Atome, sondern auch die Moleküle infolge der Absorption der elektrischen Schwingungen des Aethers in Bewegung gesetzt, wodurch das quadratische Wirkungsgesetz in das elektrodynamische Weber'sche Grundgesetz übergehen muss.

Die Ableitung des Weber'schen Gesetzes aus dem Doppler'schen Prinzip, bezw. eine theoretische Begründung dieses Gesetzes, die nacb Platner zu finden der Zukunft vorbehalten bleiben soll, ist von mir bereits im Jahre 1892 gerade im Anschluss an die Begründung der Elektrolyse durch die Vibrationstheorie gegeben worden. Ich lasse daher bier die betreffenden Entwickelungen nach der »Physik des Aethers« folgen.

Da die Elektrizität eine Wellenbewegung des Aethers ist, so muss dieselbe natürlich aucb ohne Ausnahme nach den Gesetzen der Wellenbewegung sich räumlich den Wirkungsgelegenheiten entsprechend bethätigen. Dieser Forderung muss die Elektrizität auch beim Durchgang durch schlechte, chemisch zusammengesetzte Leiter genügen. Demnach müssen die einzelnen Moleküle der zu elektrolysierenden binären Flüssigkeit in erster Linie sich so aneinander lagern und ordnen, dass diejenige Seite des Moleküls, welche von dem besser leitenden Atom (Radikal) gebildet wird, sich nach der Seite hin richtet, von wo der Strom herkommt, während das schlechter leitende Atomradikal sich nach der andern Seite wenden muss; denn dem Eintreten des Stromes setzt das besser leitende Atom einen geringeren Widerstand entgegen als das schlechter leitende, sodass nach den Gesetzen der Mechanik die elektrischen Schwingungen sämtlicher Atome so ordnen, dass das besser leitende das elektronegative und das andere das elektropositive Radikal wird. Dass die Elektricität thatsächlich eine solche Drehung auszuüben vermag, beweisen die Beobachtungen Root's über die Drehung der in zwei Richtungen verschieden leitenden Krystalle. Die hierüber angestellten Beobachtungen (Wiedemann's Lehre von der Elektrizität im § 74) haben nämlich zu folgender Regel geführt:

»Hiernach würde sich im allgemeinen die Ausbreitung der Elektrizität auf den Krystallen in der Richtung am stärksten ausbilden, welche sich bei längerer elektrischer Influenz axial einstellt, in welcher die optische Elastizität am grössten ist und sich das Licht am langsamsten fortpflanzt.«

Wenden wir dies, um das Verständnis zu erleichtern, auf einen bestimmten Fall an, und zwar wollen wir die Elektrolyse des Wassers dazu wählen, da diese Verbindung, welche aus den beiden für die theoretische Chemie wichtigsten Elementen H und O zusammengesetzt ist, gewissermassen eine typische Bedeutung hat. Nach dem soeben angeführten Gesetz von Root müssen die Sauerstoff- und Wasserstoffteilchen sich so ordnen, dass in sämtlichen Atomgruppen die beiden Wasserstoffatome dem ankommenden Strome abgewandt, jedes Sauerstoffatom aber demselben zugekehrt ist. In zweiter Linie müssen aber die elektrischen Wellen, wie oben bewiesen ist, proportional dem Leitungsvermögen von den Atomradikalen der einzelnen Wassermoleküle absorbiert werden. Die Folge dieser Absorption ist die Erwärmung, also die Verminderung der Kohäsion der Molekule und damit schliesslich die chemische Trennung (Dissociation) der Atomradikale. Da die Trennung der Atome darnach der absorbierten Wellenmenge proportional sein muss, so muss die Zahl der einzelnen, von einander sich loslösenden Atome lediglich von der Wärmemenge abhängen, welche die einzelnen Atome von den durchgehenden Wellen absorbieren. Nun ist aber diese Wärmemenge, wie in der Arbeit in Heft 2 bis 4 der »Elektrochemischen Zeitschrift« einwandsfrei gezeigt worden ist, der brechenden Kraft der Materie direkt proportional. Sollen nun die elektrischen Kräfte oder Schwingungen die alleinige Ursache sein, welche die Trennung des Wassers in seine Radikale H_2 und O bewirkt, so muss, da bei der Elektrolyse des Wassers die beiden Radikale nach den Volumverhältnissen, in denen sie zur Verbindung zusammengetreten sind, auch wieder getrennt werden, die brechende Kraft des Sauerstoffs 0,000544 zu der des Wasserstoffs 0,000278 sich wie 2 : 1 verhalten. Thatsächlich verhält sich die brechende Kraft des O zu derjenigen des H wie 2 : 1. Der mechanisch-physikalische Grund dafür, dass ein Volumen Sauerstoff gerade mit zwei gleich grossen Volumina Wasserstoff verbindet, dass, um mich der chemischen Sprache zu bedienen, Sauerstoff gegen Wasserstoff zweiwertig ist, liegt also darin, dass die brechende Kraft des ersteren gerade doppelt so gross ist, als die des letzteren. Diese für rein statische Vorgänge geltenden Beziehungen sind von mir in »Licht-, Elektricität und X-Strahlen« in dem Kapitel »Das Gesetz der Absorptionsäquivalente« ausführlich erläutert worden, so dass ich darauf hier nicht noch besonders einzugehen brauche, zumal da es sich bei der Elektrolyse nicht um einen statischen, sondern um einen dynamischen Vorgang handelt, bei welchem auch die Eigenschwingungen der körperlichen Moleküle gemäss dem Doppler'schen Prinzip in Rechnung zu bringen sind.

In der That haben die modernen Theoretiker bei der Erklärung der Elektrolyse stets die Eigenbewegung der Ionen berücksichtigt und somit sich auf den Boden der alten Laplace'schen Anschauung gestellt, dass die kleinsten Körperteilchen, die physikalischen Moleküle, ebenso wie die chemischen Atome in ähnlicher Weise, wie sich dies für die Moleküle und Atome des Weltsystems, für die Sonnen und Planeten, beobachten und nachweisen lässt, bestimmte Bahnen periodisch wiederkehrend durchlaufen oder in gesetzmässigen Schwingungen sich bewegen. Hieraus folgt aber ohne weiteres, dass, da die Moleküle und Atome sich nach dem quadratischen Wirkungsgesetze beeinflussen, sofern sie selbst wechselseitig in Ruhe sind, sich dieselben bei der Elektrolyse, durch welche infolge der zugeführten Wellenenergie der Schwingungszustand der Atome verändert wird, auch die Kraftwirkung gemäss der geänderten Bewegung sich ändern muss, zumal da ausser der Vibrationsbewegung der Ionen noch eine Eigenbewegung derselben von einer Elektrode zur anderen stattfindet. Das für eine derartige Aenderung der Kraftbethätigung allein in Frage kommende Gesetz ist das aus dem Doppler'schen Prinzip abzuleitende dynamische Kraftbethätigungsgesetz der Materie, das Weber und Gauss durch zahlreiche Versuche unter dem Namen des elektrodynamischen Grundgesetzes erkannt und bekannt gegeben haben, ohne jedoch dessen Zusammenhang mit der Aethertheorie nur zu ahnen.

Da bei der Elektrolyse nicht nur die statische, sondern auch die dynamische Strahlung der Aetherwellen wirksam wird, so mag, um die Grundlagen einer mechanischen Theorie der Elektrolyse nach jeder Richtung hin sicher zu stellen, dieses Problem noch eingehend erörtert werden. Die von einem Körper oder einem Molekül oder Atom ausgestrahlten Wellen, mögen dieselben nun Licht-, Wärme- oder Elektrizitätswellen sein,

breiten sich nach allen Richtungen des Raumes hin aus, d. h. also kugel- oder strahlenförmig. Hieraus folgt ohne weiteres, dass die Intensität der ausgesandten Wellenbewegung mit wachsender Entfernung von dem strahlenden Körper abnehmen muss, und zwar in derselben Weise, wie die mit dem Abstand als Radius beschriebenen Kugeloberflächen wachsen; denn die ursprüngliche Wellenmenge muss sich bei wachsender Entfernung vom Körper wegen der radialen Ausbreitung auf die betreffende Kugeloberfläche gleichmässig verteilen. Nun ist aber die Oberfläche einer Kugel vom Radius r gleich $4r^2\pi$, die Kugeloberflächen sind also dem Quadrate des Radius direkt proportional. Da nun aber die Intensität der Strahlen der Grösse der Oberfläche, auf welche sie sich ausbreiten, umgekehrt proportional ist, so muss demnach die Intensitat der Wellenbewegung dem Quadrate der Entfernung vom strahlenden Punkte umgekehrt proportional sein. In der That beweisen die angestellten Beobachtungen, dass nicht nur die Intensität der Licht- und Wärmestrahlen, sondern auch diejenige der elektrischen Schwingungen dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional ist. Bei dem Licht benutzt man zur Messung der Intensität das Photometer, bei der Wärme das Thermometer oder die Thermosäule und bei der Elektrizität das Elektroskop oder besser noch die Coulomb'sche Drehwage. Gerade die Versuche Coulomb's mit der Drehwage haben unzweifelhaft bewiesen, dass die Intensität der strahlenden Elektrizität ebenso wie diejenige der Licht- und Wärmewellen mit dem umgekehrten Quadrat der Entfernung abnimmt. Da die Intensität ausserdem noch der wirksamen Elektrizitätsmenge direkt proportional ist, so kann man das räumliche Wirkungsgesetz der statischen Elektrizität also formulieren: »Die Anziehung oder Abstossung elektrisch geladener Körper ist den wirksamen Elektrizitätsmengen direkt dem Quadrate ihrer Entfernung umgekehrt proportional.« Da die Elektrizität eine Kraft ist, so hätte man dies Resultat auch ohne weiteres aus dem Grundgesetze folgern können, dass die funktionelle Beziehung einer Kraft zu ihrer räumlichen Bestätigungsmöglichkeit stets dieselbe sein muss.

Das soeben aus der Wellentheorie für die statische Aetherstrahlung abgeleitete Kraftbethätigungsgesetz gilt jedoch nicht für die hier in Frage kommenden dynamischen oder die strömenden Aetherschwingungen. Für die letzteren gilt vielmehr ganz allgemein das Weber'sche Grundgesetz, welches lautet:

$$W = \frac{e \cdot e^1}{r^2_1}\left\{1 - \alpha\left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right\};$$

darin sind e und e^1 die wirksamen elektrischen Massen im Abstande r, welche gegeneinander die Geschwindigkeit $\pm \frac{dr}{dt}$ haben. Nun wird nach dem Doppler'schen Prinzip, das als bekannt vorausgesetzt werden kann, die Zahl der Schwingungen, welche das Ohr oder Auge treffen, durch die Formel $n\left(1 \pm \frac{s}{c}\right)$ dargestellt, worin s die relative Geschwindigkeit der Ton- oder Lichtquelle, bezw. für die Elektrizität diejenige der Schwingungen in den Leitern oder Elektrolyten und c die Geschwindigkeit der betreffenden Schwingungen in der umgebenden Luft bedeutet.

Die Annahme Weber's, dass in jedem elektrischen Strome gleichzeitig beide Elektrizitäten in gleicher Menge nach entgegengesetzten Richtungen fliessen, ergiebt sich als Folgerung aus dem Umstande, dass die elektrischen Schwingungen infolge der radialen Ausbreitung und der totalen Reflexion an der Innenseite der Leiterfläche nach der positiven und negativen Stromrichtung hin den Draht durchlaufen und daher, soweit sie nicht infolge der Totalreflexion im Leiter verbleiben müssen, nach beiden Richtungen hin ausstrahlen. Ist nun die Geschwindigkeit der elektrischen Strahlen im ersten Leiter u und im zweiten u^1, so sind die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die elektrischen Schwingungen einander entfliehen oder aufeinander zueilen:

1. von $+e$ und $+e^1: u - u^1$
2. „ $-e$ „ $-e^1: -(u - u^1)$
3. „ $+e$ „ $-e^1: u + u^1$
4. „ $-e$ „ $+e^1: -(u + u^1)$.

Während einer Sekunde wird also, wenn im ersten Leiter n, im zweiten n^1 Schwingungen in der Sekunde stattfinden, nach dem Doppler'schen Prinzip eine in der positiven Stromrichtung sich fortpflanzende Welle des zweiten Leiters sich mit

$$n\left\{1 + \frac{u - u^1}{c}\right\}$$

Wellen des ersten und umgekehrt gleichzeitig eine in der positiven Richtung sich fortpflanzende Welle des ersten Leiters sich mit

$$n_1\left\{1 + \frac{u - u^1}{c}\right\}$$

Wellen des zweiten zusammensetzen, so dass bei der relativen Geschwindigkeit $+(u - u^1)$ infolge der Wechselseitigkeit der Strahlung

die Gesamtzahl der von den Stromelementen ds und ds^1 einander zugesandten Wellen dem Produkt

$$nn_1 \left(1 + \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

und dem der strahlenden Flächen ds und ds^1 proportional, also gleich

$$ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

Ganz entsprechend erhält man für die Gesamtzahl der Schwingungen bei der relativen Geschwindigkeit

$$-(u - u^1) : ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 - \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

$$u + u^1 : ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

$$-(u + u^1) : ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 - \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

Nach den Versuchen von Crookes, Neesen, Pringsheim u. a. ist aber die anziehende oder abstossende Wirkung der Aetherschwingungen der Zahl der ausgesandten Schwingungen direkt und wegen der Intensitätabnahme dem Quadrate der Entfernung der ausstrahlenden Körper umgekehrt proportional, und folglich erhält man für die mechanische Wirkung der Wellen in den angeführten vier Sonderfällen

$$1.\quad \frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

$$2.\quad \frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

$$3.\quad -\frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

$$4.\quad -\frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 - \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

Die algebraische Summe aller dieser vier Wechselwirkungen ist dann die Wirkung der beiden Stromelemente aufeinander; diese Summe ist, wie man sich leicht durch Ausquadrierung und Addierung der gleichnamigen Glieder überzeugen kann, gleich

$$\frac{nn_1 \cdot ds\, ds_1}{r^2} \cdot \left(-\frac{8\, uu^1}{c^2}\right)$$

Dieser Ausdruck ist, da sich nach Ampère's Entwickelung das Weber'sche Gesetz auf die Form

$$8\,\alpha\, \frac{ee^1\, ds\, ds^1}{r^2} \cdot uu^1$$

bringen lässt, mit letzterer Formel, abgesehen vom Vorzeichen, identisch, wenn man $8\,\alpha = \frac{8}{c^2}$, also $\alpha = \frac{1}{c^2}$ setzt.

Das vorstehende Gesetz giebt, da in demselben auch die relative Geschwindigkeit der Ionen Berücksichtigung findet, die Möglichkeit, die Elektrolyse rein mechanisch auf Grund der Sellmeier'schen Emissions- und Absorptionstheorie zu begründen, ohne zu besonderen, mit allen möglichen Eigenschaften begabten Elektronen seine Zuflucht nehmen zu müssen. Durchführung und Prüfung der Theorie an der Hand von Versuchen und Beobachtungen wird einer besonderen Arbeit vorbehalten.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*, (Fortsetzung.)
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

2. Klasse. — Der Angriffspunkt des Stromes ist eine Flüssigkeit.

Die meisten zur zweiten Gruppe gehörenden Oefen sind auch zu dieser Klasse zu rechnen. Erinnern wir nur an die wichtigsten: die Oefen von Cowles, Readman, Crompton, Héroult, Minet, Borchers, Willson; die in der Karbidindustrie verwandten Oefen; die Oefen von Thomas Parker, De Laval etc. etc.

Bei einer und derselben Operation funktionieren nämlich die meisten Oefen abwechselnd als Apparate der zweiten Gruppe und als zur Klasse 2 der dritten Gruppe gehörende Oefen. Das Gleiche gilt auch von den anderen Oefen derselben Klasse.

Menges'scher Ofen.

Dieser im Jahre 1886 konstruierte Apparat sieht einer Bogenlampe ausserordentlich

ähnlich, deren untere Elektrode am Boden eines leitenden Tiegels befestigt wäre. Die obere Elektrode (Fig. 130) geht durch den Deckel des Tiegels hindurch und wird auf

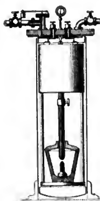


Fig. 130. Ofen Menges 1886.

mechanischem Wege in passender Entfernung von ersterer erhalten.

Derselbe war für das Schmelzen und Reduzieren von Erzen bestimmt.

Kleiner-Fiertz'scher Ofen.

Im Jahre 1886 beschrieben, hatte dieser Ofen im Anfang denselben Zweck zu erfüllen



Fig. 131. Ofen Kleiner Fiertz.

wie der Menges'sche Ofen und war im besondern zum Schmelzen und Reduzieren von Kryolit, zum Darstellen von Aluminium bestimmt.

Die Elektroden tauchen (Fig. 131) in ein mit Kryolit gefülltes Gefäss, das innen mit Bauxit und Thon verkleidet ist.

Sie sind verschiebbar; aber die untere Elektrode ist nur mit der Hand zu bewegen, während die Stellung der oberen Elektrode automatisch mit Hülfe eines Hebels und eines Solenoids reguliert wird.

Rouleaux'scher Ofen (1888).

Dieser Apparat ist von seinem Erfinder als elektrischer Kupolofen angegeben worden. Er besteht aus kreisförmigem Mauerwerk (Fig. 132), das im oberen Teile in drei Abteilungen geteilt ist.

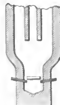


Fig. 132. Ofen Rouleaux (1888).

Diese drei Abteilungen münden in eine gemeinsame Heizkammer aus, in der sich verschiedene Elektrodengruppen befinden. Mit Hülfe brennbarer Zusätze werden die Substanzen, bevor sie in die Wirkungssphäre des elektrischen Bogens gelangen, vorgewärmt.

Rogerson, Statter & Stevenson'scher Ofen.

Die Erfinder nahmen im Jahre 1886 ein Patent auf ein Verfahren, bei dem elektromagnetische Anziehungen und Abstossungen benutzt werden, um den Weg des elektrischen Bogens zu modifizieren (Fig. 133). Die Anziehung oder Abstossung wird vermittelst

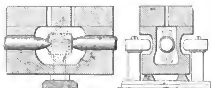


Fig. 133. Ofen Rogerson, Statter & Stevenson (1886).

eines Magneten, Elektromagneten oder eines Solenoids hervorgebracht, das von einem Strom durchflossen wird.

Auf beiden Seiten des Ofens befinden sich die beiden Pole eines Elektromagneten.

Die Polstücke sind verschiebbar, sodass man den Polabstand beliebig verändern kann.

Gérard-Lecuyer'scher Ofen.

Der Erfinder hat mit zwei verschiedenen Typen gearbeitet, nämlich zunächst mit einem besonders auf die Darstellung von Aluminium bezüglichen Ofen, und dann mit einem für die Darstellung von Eisen und Stahl bestimmten.

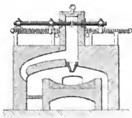


Fig. 134. Ofen Gérard-Lecuyer. 1. Type. (1886.)

Fig. 134 zeigt die erste Form, die im Jahre 1886 geschaffen worden ist und an die Johnson und Pichon'schen Oefen erinnert.

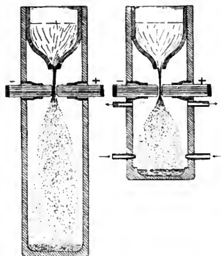


Fig. 135. Ofen Gérard-Lecuyer. 2. Type. (1895.)

Fig. 135 stellt die zweite Form dar, die zur Darstellung von Stahl bestimmt ist.

Das vom Erfinder angegebene Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass man eine minimale Quantität geschmolzenen Gusseisens in fein pulverisierter Form mit einem beträchtlichen Luftvolumen zusammenbringt, derart, dass die zur Entkarburierung erforderliche teilweise Verbrennung sofort erfolgen kann und dass dieses Gusseisen auf diese Weise in Stahl verwandelt wird, dessen Natur und Reinheit durch Variieren entweder der Feinheit des Metallpulvers oder der Berührungsdauer der Metallteilchen mit der Luft reguliert werden kann.

Das Rohschmelzeisen wird direkt vom Kupolofen in das obere Gefäss gegossen (Fig. 134 u. 135), von wo aus es in glühendem Zustande mit bestimmter Geschwindigkeit durch die beiden Elektroden, zwischen denen der Bogen übergeht, hindurchfliesst.

Stassano'scher Ofen.

Dieser Apparat ist für die Elektrometallurgie des Eisens bestimmt. Er hat etwa das Aussehen eines Kochofens und besteht aus zwei Kegelstumpfen, die an ihrer grossen Grundfläche vereinigt sind (Fig. 136)

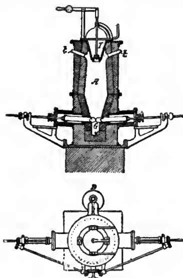


Fig. 136. Ofen Stassano.

und die Kammer darstellen, in der das Erz reduziert und geschmolzen wird. Das Metall sammelt sich im Tiegel *G* an, der mit einem Ausflussloch *f* versehen ist.

Die beiden Elektrodenkohlen *cc* haben 10 cm Durchmesser und 1 m Länge. Ihr Abstand wird mit der Hand nach den Angaben des Ampère- und Voltmeters reguliert. Das Erz wird unter der Einwirkung der

Wärme des Bogens zersetzt. Die zur Erzeugung von 1 Tonne Metall nötige Energie lässt sich auf 3000 PS. abschätzen.

Unter den Oefen von Klasse 2 sind noch hervorzuheben: der Ofen von Dr. Bermbach, der zur Glasfabrikation[1]) benutzt wird; der Nicolai'sche Ofen (Karbid); der Heibling-sche Ofen (Legierungen); der Wolf'sche (Karbid); der Voelker'sche (Glas); der Horry'sche (Karbid); um nur die älteren zu nennen, denn die davon abgeleiteten und seit zwei bis drei Jahren konstruierten Oefen zählen nach Hunderten. In einer augenblicklich vorbereiteten ausgedehnteren Arbeit werden wir uns bemühen, auch diese zu besprechen.

3. Klasse. — Der Angriffspunkt des Stromes ist ein Gas.

Zu dieser Klasse zählt man zwei Apparate, die eigentlich keine Oefen sind, die aber trotzdem zwei interessante Punkte in der Geschichte der Oefen bezeichnen; wir meinen das Berthelot'sche elektrische Ei und den Violle'schen Ofen.

Das Berthelot'sche elektrische Ei.

Im Jahre 1883 führte der französische Gelehrte in einem klassischen Versuch die Synthese des Acetylens aus. Im Mittelpunkt einer Glasglocke geht zwischen den Enden

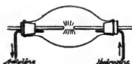


Fig. 137. Berthelot's elektrisches Ei.

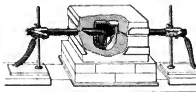
zweier Kohlenstäbe ein elektrischer Lichtbogen über; auf der einen Seite der Glocke lässt man einen Wasserstoffstrom ein; dieses Gas verbindet sich bei der Berührung mit dem Lichtbogen, mit der auf hohe Temperatur erhitzten Kohle, um Acetylen C_2H_2 zu bilden, dass nach der anderen Seite der Glocke entweicht.

Violle'scher Ofen (1892).

Dieser Apparat zeigt dieselbe Anordnung wie der Moissan'sche Ofen; er hat seinem Erfinder zur Messung der Temperatur des elektrischen Bogens gedient. Bei seinen Versuchen liess Violle es sich vor allem angelegen sein, die von Luftströmungen herrührenden Fehlerquellen zu vermeiden.

[1]) Diese Zeitschr. — Sept. 1901.

Die wichtige Thatsache, die sich aus den Arbeiten Violle's ergiebt, ist die, dass der Lichtbogen Sitz einer durchaus wohl


Fig. 138. Violle'scher Ofen.

definierten physikalischen Erscheinung ist, nämlich des Siedens des Kohlenstoffes und dass dieses Sieden bei der Temperatur 3500° erfolgt.

Elektrolytische Methoden.

Die Zahl dieser Methoden ist nicht sehr bedeutend im Vergleich mit den elektrothermischen Verfahren; sie stellen, was das Medium anbelangt, in dem der Strom fliesst, nur eine einzige Gruppe dar; dasselbe ist stets eine Flüssigkeit.

Betriebsbedingungen. — Bei Betrachtung der Elektrolyse durch Schmelzen eines Bades, das in der Hauptsache aus Aluminiumfluorid und Thonerde bestand, haben wir gefunden, dass für gewisse Grenzen nicht überschreitende Stromdichten[1]) die Betriebsformel folgendermassen lautet:

$$E = e + R I,$$

wo E nichts anderes als die Potentialdifferenz an den Elektroden ist, e die elektromotorische Gegenkraft, die eine Funktion der Bildungswärme des Hauptelektrolyten ist, R den Widerstand des Stromes und I die Stromstärke darstellt.

Die Elektrolyse durch Schmelzen erfolgte also in derselben Weise wie die Elektrolyse gelöster Körper, und die Arrhenius'sche Theorie ist auf sie anzuwenden. Wir werden auf diese Frage zurückkommen, wenn wir die Anwendungen des elektrischen Ofens und im besonderen die Elektrometallurgie des Aluminiums behandeln.

In Wirklichkeit bieten die elektrolytischen Methoden auf trockenem Wege hinsichtlich des Ganges der Operation und der Resultate mehr Interesse als hinsichtlich der Apparate selbst, die alle eine gewisse Familienähnlichkeit zeigen, soweit sie überhaupt in der Industrie Verwendung gefunden haben.

[1]) Traité théorique et pratique d'électrochimie, Béranger, Editeur. 1900.

Wir wollen sie hier schnell durchgehen, ohne uns mit einer vollständigen Beschreibung befassen zu können, was wir uns für eine spätere Arbeit vorbehalten. Viele von ihnen sind übrigens im vorliegenden Aufsatz bereits gegeben worden.

Wir wollen sie in drei Klassen teilen, die wir nach der Beziehung zwischen der Dichte des erhaltenen Elements und der des Elektrolyten unterscheiden werden.

1. Klasse. — Das Element, meistens ein Metall, ist spezifisch schwerer als der Elektrolyt.

Zu dieser Klasse gehört die Elektrometallurgie des Aluminiums und des Zinks.

Bekannt sind die bereits beschriebenen Héroult'schen Oefen, sowie die ebenfalls beschriebenen, auf die Elektrometallurgie des Aluminiums angewandten Minet'schen Oefen.

Héroult'scher Ofen (1887).

Die in Fig. 139 dargestellte Ofenform ist eine der ersten von Héroult konstruierten; dieselbe ist für die Elektrometallurgie des Aluminiums[1]) bestimmt.

Der Tiegel *A* wird von aussen erhitzt; derselbe besteht aus Kohle und stellt die Kathode dar; er taucht in einen Graphittiegel *B*, der als Mantel dient. Der Zwischenraum zwischen den beiden Tiegeln ist mit Graphitpulver ausgefüllt. Die Verbindung mit dem negativen Strompole wird vermittelst eines Kohlenstabes *E'* hergestellt, der in eine Tonröhre *D'* hineingepasst ist. Die Kohlenanode *E* wird gleichfalls durch eine

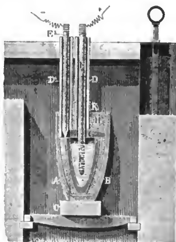


Fig. 139. Ofen Héroult (1887).

Tonröhre *D* geschützt und durch eine im Deckel *G* des Tiegels *A* angebrachte Oeffnung in das Bad eingeführt; der Deckel wird mit einer Schicht Tonerde bedeckt.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Engl. Patent Henderson, No. 7426. 1887.

REFERATE.

Ofen zur Stahlgewinnung. P. L. T. Héroult. (L'industrie électrochimique 1903. VIII, 51.)

Der Verfasser hat sich einen neuen Ofen (Fig. 140) patentieren lassen, der in der Anlage zu La Praz sowie in der in Schweden im Bau befindlichen Anlage zur Verwendung kommen soll. Der Ofen ist ein sogenannter Raffinationsofen, der in grossen Zügen dem Ofen von Slawianoff ähnelt. Er besteht aus einem mit feuerfester Masse ausgekleideten Herde a in den zwei senkrechte Elektroden b, b tauchen. Diese Elektroden sind jedoch paarweise angeordnet zu denken. Die Wirkung wird nicht durch einen Lichtbogen hervorgebracht, sondern sie beruht auf der Elektrisierung des Eisens selbst, das durch den Strom soweit erhitzt wird, dass eine Oxydation des in ihm enthaltenen Kohlenstoffes eintritt. Um diesen Zweck, die Vermeidung der Bildung eine Lichtbogens zu erreichen, werden die Elektroden nur so weit in die über dem geschmolzenen Roheisen befindliche Schlacke eingetaucht, dass zwischen ihrem unteren Ende und dem Eisen noch eine Schlackenschicht sich befindet, deren Widerstand grösser ist als der des Eisens. Der Strom wird dann den Weg des geringeren Widerstandes wählen und von der einen Elektrode durch die Schlackenschicht zum Eisen und durch dieses hindurch durch die Schlackenschicht wieder zu der anderen Elektrode gehen. Um den geschilderten Effekt zu erreichen, ist eine äusserst genaue Regulierung des Elektrodenabstandes vom Eisen notig. Die Elektroden sind deshalb mit sorgfältig ausgestalteten Regulierungsvorrichtungen k, h, g, i, k, h, g, i versehen. Ausserdem befinden sich an der Anlage Voltmeter m, auf denen durch fortwährende Regulierung die Spannung konstant gehalten werden muss. Jede Veränderung der Spannung muss sofort ausgeglichen werden. Durch das Vermeiden einer Berührung zwischen Eisen und Elektrode sollen Verunreinigungen des ersteren, wie sie durch Aufnahme von Kohlen-

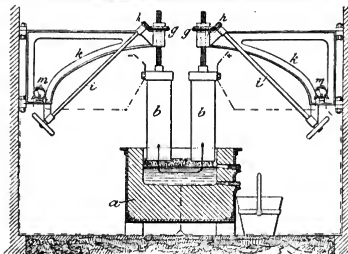


Fig. 140.

stoff aus der Elektrode leicht eintreten können, vermieden und durch die Wahl des Stromweges Ersparnisse an Strom erzielt werden —n.

Die Elektrometallurgie des Zinks. — Falgues. (Revue pratique de l'électricité. 1903. VII. 83.)

Die Elektrometallurgie des Zinkes, die im Jahre 1894 und in den folgenden infolge der Versuche Höpfners sehr aussichtsreich erschien, hat inzwischen den in sie gesetzten Erwartungen nicht entsprochen und die alten Methoden der Zinkmetallurgie, die auf einem Destillationsverfahren aus Retorten beruhen, sind fast überall noch im Gange. Der Verfasser hat nun ein Verfahren ausgearbeitet, das auf elektrothermischen Grundlagen beruht, und bereits technisch im grösseren Massstabe ausgeübt wird. Das Verfahren ähnelt in mancher Beziehung demjenigen der Bereitung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege. In einem elektrischen Ofen von der Form der Schachtöfen werden die oxydischen und sulfidischen Erze des Zinks nach Zugabe dosierter Mengen von Zuschlägen geschmolzen und eine Reduktion durch Kohle oder Eisen herbeigeführt. Es entsteht so eine Schlacke, und das freie Metall, das man entweder absticht oder abdestilliert. Die Destillationsmethode empfiehlt sich dann, wenn zugleich der Farbstoff Zinkweiss (ZnO) dargestellt werden soll. In diesem Falle werden die Dämpfe, die bei der Destillation entstehen, angezündet. Der Nutzeffekt soll nach Angabe des Verfassers über 90% betragen, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass bei der Destillation nur geringe Mengen verloren gehen und vor allem darauf, dass die Schlacke nicht mehr als 1% Zink enthält. Eine besondere Vorbereitung der Erze ist nicht nötig, insbesondere fällt das bisher übliche und notwendige Rösten der Blende weg. Enthalten die Erze Blei oder Silber, so können dieselben ebenfalls gewonnen werden. Was die Rentabilität anbetrifft, so werden bei einem Zinkgehalte der Erze von 40% pro Kilowattag etwa 5 Kilogramm Zink erhalten. Die Leistung der Öfen ist hierbei mit 100 Kilowatt angenommen. Die Rentabilität wird selbstverständlich mit dem Zinkgehalte sehr schwanken, doch beeinträchtigt ein geringer Zinkgehalt und ein hoher Siliciumgehalt dieselbe nicht, da sich auch Erze von der Zusammensetzung 22% Zink und 30—40% SiO_2 nach diesem Verfahren behandeln lassen. In der Calciumcarbidfabrik zu Campagna sind neue Oefen im Bau, mit denen ein Ertrag von 2 Tonnen Zink pro Kilowattjahr erzielt werden soll. N.—

Ein neuer Stromumformer. — Cooper Hewitt. (American Electrician 1903. XVII. 208.)

Der neue Umformer stellt eine Quecksilberdampflampe dar, die sich von der bekannten Arons'schen dadurch unterscheidet, dass der Strom nicht zwischen Quecksilber und Quecksilber, sondern zwischen Quecksilber und Eisen übergeht. Die Lampe besteht aus einer luftleeren Glasbirne, in deren oberem Ende sich eine Anzahl von Platinelektroden befinden, die in umgestülpte Becher aus Eisen enden. Auch in den Unterteil der Lampe ragt eine Platinzuführung, die in Quecksilber endigt. Beim Anlassen des Stromes vermittelt der entstehende Quecksilberdampf den Stromfluss zwischen der oberen und der unteren Elektrode. Die Lampe hat nun die merkwürdige Eigenschaft, den Durchgang des Stromes in der Richtung Eisenquecksilberdampf-Quecksilber zu gestatten, ihm jedoch in der umgekehrten Richtung vom Quecksilber zum Eisen selbst dann zu drosseln, wenn Spannungen von Tausenden von Volts angewendet werden. In-

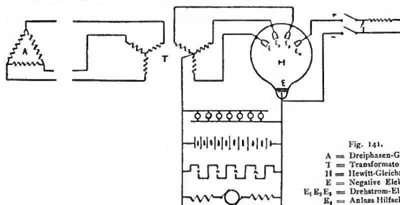


Fig. 141.
A = Dreiphasen-Generator
T = Transformator
H = Hewitt-Gleichrichter
E = Negative Elektrode
$E_1 E_2 E_3$ = Drehstrom-Elektroden
E_4 = Anlass-Hilfselektrode

folge dieser Eigenschaft kann die Lampe als Gleichrichter dienen, da sie bei Verwendung von Wechselstrom nur den Durchgang der in einer Richtung erfolgenden Stromstösse gestattet, den der anderen jedoch vollkommen unterbindet. Es wird also durch sie ein Ein-, Zwei- und Drei-Phasen-Wechselstrom in pulsierendem Gleichstrom verwandelt.

Beistehende Skizze (Fig. 141) veranschaulicht eine Schaltungsanordnung für die Umwandlung von hochgespanntem Drehstrom in Gleichstrom. Eine der vier oberen Elektroden E 4 dient zur leichten Ingangsetzung des Umformers mittelst Gleichstrom, etwa von einer Hilfsstromquelle herrührend. Diese Gleichstromquelle wird einen Augenblick lang durch eine kräftige Induktionsspule geschlossen und der bei plötzlicher Unterbrechung dieses Stromkreises entstehende Potentialstoss, die Oeffnungsspannung nämlich, zum »Zünden« des Umformers benützt.

Ist dieses erfolgt, so beteiligen sich auch die übrigen Elektroden E 1, E 2, E 3, die mit den drei Phasenleitungen verbunden sind (1, 2, 3), an der Stromführung durch den Ballon hindurch, lassen aber von den drei Wechselstromwellen nur die Halbwellen einer Richtung passieren und ergeben so namentlich zufolge ihrer succesiven Uebereinanderlagerung einen gut verwendbaren Gleichstrom.

Die Verluste bei der Umformung sind repräsentiert durch einen fixen notwendigen Spannungsverlust von 14 Volt zwischen den Elektroden, der unabhängig von der umgeformten Stromstärke ist. Demgemäss sind die Verluste bei 140 Volt 10%, bei 700 Volt 2%, bei 1400 Volt nur mehr 1%. Ueberdies setzt sich diese Verlustenergie noch teilweise in Licht um. Die Anwendung des Converters ist nach den jetzigen Versuchen bei Spannungen bis 3000 Volt und Stromstärken bis 100 Ampères möglich. Speziell für die Ladung von Accumulatorenbatterien soll dieser pulsierende Strom hervorragend wirksam sein und ist für diesen Zweck der Hewitt-Umformer in seiner jetzigen einfachen Gestalt schon direkt verwendbar. N.—

Ueber die Vorteile der Bewegung des galvanischen Bades. H. van Beek. (Kraft und Licht, Düsseldorf 1903, 19, 170, n. Zeitschr. f. Reproduktionstechnik.)

Von mancher Seite wird angezweifelt, dass die Bewegung des galvanoplastischen Bades praktisch einen so wesentlichen Vorteil bringt, dass die Einführung desselben auch in kleinem Betriebe sich lohnen würde. Was erreicht man nun mit der Bewegung der Badflüssigkeit? Vor allem natürlich eine vollkommene Mischung jener Badteile, welche soeben ihren Kupfergehalt an die Anode abgaben, mit dem konzentrierten Teile, sodass fortwährend kupferreiche Lösung mit der Form in Berührung ist. Die Bewegung der Badflüssigkeit hat aber ein langsameres Abscheiden des Metalles zur Folge. In einer amerikanischen Veröffentlichung (in »Process Review and Journal of elektrotyping«) findet sich dagegen die Behauptung, dass durch die Bewegung der Flüssigkeit der Widerstand des Bades verringert wird. Es müsste daraus folgen, dass bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen das Quantum ausgeschiedenen Kupfers wachsen müsste.

Die Praxis widerlegt dies. Es mag dies auch nur in gewissem Sinne aufzufassen sein. Es ist wahr, dass die vollkommenere Mischung der Metall-Lösung den Widerstand verringert; praktisch aber ist die Totalleistung herabgesetzt. Der Galvanostegiker macht von dieser verlangsamten Ausscheidung beim Färben seiner Metallüberzüge in weiteren Metall-Lösungen Gebrauch, indem er den am Drahte hängenden Gegenstand schnell auf- und abwärts bewegt. Aber auch theoretisch steht die Wahrnehmung der verminderten Ausscheidung als wohlbegründet da. Zwar giebt Bewegung der Teilchen für sich Widerstandsabnahme, dies gilt aber nur von jener Beweglichkeit, welche es den Teilchen ermöglicht, sich in der zur Ausfällung angenommenen Polrichtung zur Platte zu drehen. Weil gerade dies beim Erwärmen der Flüssigkeit eintritt, so nimmt dann der Widerstand rapide ab (im Gegensatz zu den Metallen). Ist aber das ganze Bad in Bewegung, so giebt es Strömungen, die im

grossen und ganzen die Badteile zusammendrücken und jedenfalls der freien Beweglichkeit ein Hindernis entgegenstellen. Daher der wachsende Widerstand und die abnehmende Ausscheidung des Metalles. Soweit die Theorie.

Das langsamere Ausfällen des Metalles ist nur wieder auf die im stillstehenden Bade erreichte Höhe zu bringen, wenn wir grössere Stromstärke anwenden. Dieses bedeutet aber auch grossere Herstellungskosten. Es ist daher die Frage gerechtfertigt, in wie weit ein wirklicher Vorteil durch die Badbewegung erreicht wird, welcher die grössere Mühewaltung im Betriebe und in der Anlage eines Bewegungssystems rechtfertigt. Der Vorteil liegt darin, dass wir im bewegten Bade die Ausfällung des Metalles forcieren können, d. h. innerhalb einer Stunde z. B. eine grössere Quantität Kupfer der erwünschten Eigenschaft erzeugen. Während bei einer bestimmten Ausfällungsziffer pro Stunde (pro Quadratzentimeter Warenfläche) im ruhenden Bade die Dichtigkeit des Niederschlages rapide abnimmt, können wir beim bewegten Bade um ein Beträchtliches über diese Grenze hinausgehen. So wird eine bestimmte Leistung, welche früher 3—4 Stunden in Anspruch nahm, heute, wenn es notig ist, in 25 Minuten erledigt. Wir besitzen sogar ein Galvano, welches nur 15 Minuten im Bade verweilte.

Es stellt sich also zunächst heraus, dass die Ampèrezahlen, früher von Autoren mit 1 qdm als Einheit berechnet, von dem angenommenen Maximum von 30 bis auf 100 Ampère erhöht werden können, wenn die richtige Bewegung des Bades innegehalten wird. Allerdings ist letztere Zahl eine Grenze, über die hinaus man nie gehen kann, weil der Energietransport von wenigstens 200 Volt-Ampères (Watts) pro Quadrateinheit eines flüssigen Leiters kaum geleistet werden kann, ohne einen grossen Teil dieser Energiemenge als Verlust in Wärme umzusetzen. Erhöhung des Kupfersalzgehaltes geht auch nur bis zum Wiederauskrystallisieren, auch der Säurezusatz hat seine praktische Grenze. Rechnen wir die englischen Zahlen, welche wir im obengenannten Blatte finden, in das Dezimalsystem um, so bedeutet eine Stromstärke von 100 Amp. pro Quadratfuss etwa $^{4}/_{10}$ Amp. pro Quadratdezimeter, rund genommen also genau das Doppelte der für Klischeearbeit geltenden Dichtigkeitszahlen. Als Stärke der erzeugten Kupferhaut giebt »Process Review and Journal of elektrotyping« folgende Zahlen:

0,065 mm in 27 Minuten
0,143 » » 59 »
0,208 » » 1 Stunde 20 Minuten
0,260 » » 2 Stunden

oder, in abgerundeten Zeitabschnitten gemessen:

in 1 Viertelstunde 0,0372 mm
» 2 » 0,0715 »
» 3 » 0,1071 »
» 4 » 0,1430 »

Als untere Norm für praktische Arbeit, welche das Hinterkleiden mit Zinn und das Hintergiessen ohne Gefahr aushalten kann, ist ungefähr 0,052 Kupferstärke anzunehmen. In Chicago wurde zur Zeit eine Kupferhaut ausgestellt, welche mit 18,7 Amp. pro Quadratdezimeter hergestellt war. Aber eine solche Leistung gehört nicht zur Alltäglichkeit und hat daher für die Praxis keinen Wert. Die Vorrichtungen, welche das Bewegen des Bades zu vermitteln haben, sind recht verschieden gedacht und ausgeführt. In Deutschland finden wir sehr viel das Lufteinblasen angewandt. Einige miteinander verbundene Metallröhren (Aluminium) sind mit feinen Löchern versehen. Eine aus der Flüssigkeit ausragende Röhre vermittelt die Verbindung zu der beim Bade aufgestellten Pumpe, welche mittels exzentrischer Scheibe getrieben wird. In Amerika finden wir ein billigeres und sicheres System in Anwendung. Hierbei kommt eine kleine Turbine in Anwendung, welche in einer der Bad-Ecken aufgestellt wird. Der ganze Apparat steht also unter dem Niveau. Nur die Betriebswelle ragt in der Ecke der Wanne hervor und trägt ein konisches Rädchen, welches die Verbindung mit dem Vorgelege der Hauptwelle sichert. Die Flüssigkeit wird also in die Turbine gesaugt. Ein Drahtnetz ist zu passieren, damit keine Fremdkörper in das Innere des Apparates gelangen können.

Die Ausflussröhre giebt gleich die Stromrichtung an, und kann die Strömung hier eine ganz bedeutende Leistung verrichten. Der Nachteil des Systems liegt nur in dem Umstande, dass jedes Bad eine Turbine verlangt, während das Einpressen von Luft je nach der Kapazität der Pumpe auf eine beliebige Anzahl von Wannen ausgedehnt werden kann. Die Pumpe muss aber stets mit voller Kraft arbeiten, während die Turbine nach Bedarf grössere oder geringere Wirkung ausüben kann. Auch fällt das Röhrensystem bei der Turbine weg. Für den Kleinbetrieb wurde vor Jahren schon das Bewegen der Waren und Anoden mit exzentrischer Scheibe vorgeschlagen (Roseleur, Langbein). Man hat aber einsehen gelernt, dass eine solche Methode lange nicht ausreicht, dem vierfachen Zweck der Badbewegung vollauf gerecht zu werden. Dieser vierfache Zweck ist:

1. Das Erhalten des homogenen Zustandes des Bades.

2. Die Erzeugung eines gleichmässigen Resultates grosser Homogenität unter Vermeidung der Kupferknoten.

3. Richtiges Mischen der bei der Zersetzung erzeugten freien Schwefelsäure, wodurch dieselbe, statt sich am Boden anzuhäufen, zur Lösung des auf der Anode gebildeten Kupferoxydes ausgenutzt wird.

4. Schnelles Verbrauchen des Sauerstoffes an der Anode, dessen Ansammlung an der Metallfläche einen grossen Widerstand bedeutet und zu einem schwächenden Gegenstrom Veranlassung geben kann.

Das Schwenken von Glasplatten um eine horizontale Achse hat sich bewährt, s. die galvanischen Metallniederschläge von Steinach und Buchner, Seite 160. —er.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. — Alexander Antoine Riusse und Jean Joseph André Seugeissen in Paris. — D. R. P. No. 134726.

Eine passende Menge geschmolzenes Blei wird auf ein metallenes Gerippe aufgegossen, welches aus mehreren sich in den zwei Richtungen des Raumes kreuzenden Eisen- oder Stahlnadeln besteht. Jede Nadelgruppe ist auf einer Platte angeordnet und wird an ihrem Ende von Schienen aufgenommen. Letztere werden von Schlitten getragen, die vermittelst geeigneter Vorrichtungen einer Hin- und Herbewegung von kleinem Ausschlag unterworfen werden. Infolge dieser Bewegung wird das Festsetzen der die Nadeln umgebenden Metallmasse während des Erkaltens verhindert, so dass die einzelnen Nadelsätze nach dem Erkalten und Erstarren des Bleies sehr leicht herausgenommen werden können.

Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse. — James Swinburne in London. — D. R. P. No. 134734.

Nach diesem Verfahren wird das Schwefelerz oder eine sonst geeignete Schwefelverbindung eines schweren Metalles unter Zusatz eines aus schmelzbaren Chloriden eines schweren Metalles gebildeten Bades auf hohe Temperatur erhitzt und hierauf der Elektrolyse unterworfen.

Der Verlauf des Prozesses geht dann in der Weise vor sich, dass das als Bad des Erzes dienende Metallchlorid zerlegt wird und unter Ausscheidung des Metalles Chlorgas abgiebt, welch letzteres dann auf die Erze derart zerlegend einwirkt, dass es an die Metalle tritt und wieder Chloride bildet, während Schwefel frei wird, um als Kondensat aufgefangen zu werden.

Verfahren zur Herstellung sehr dichter, zäher und gleichmässiger Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege. — Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellerhausen. — D. R. P. No. 134736.

Die Zusammensetzung der Bäder kann in der Weise geschehen, dass man beispielsweise als Elektrolyt die ätherschwefelsaure Lösung des niederzuschlagenden Metalles verwendet oder freie Aetherschwefelsäure elektrolysiert und als Anode das niederzuschlagende Metall benutzt, oder dass man den Elektrolyten durch Mischung eines oder mehrerer ätherschwefelsaurer Salze des niederzuschlagenden Metalles mit anderen Salzen desselben oder eines anderen Metalles herstellt, oder dadurch, dass man als Badflüssigkeit eine Mischung benutzt, die aus einem ätherschwefelsauren Salz und einer solchen Metallsalzlösung hergestellt ist, deren Säurerest mit der Base des schwefelsauren Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.

Einrichtung zur Ueberwachung der elektromotorischen Kraft der einzelnen Zellen einer Akkumulatorenbatterie. — Bertil Johan Brander in Nottingham, Engl. — D. R. P. No. 134782.

Zwischen den Polen je einer Zelle *a* ist die eine Windung eines mit zwei Wickelungen versehenen Elektromagneten *b* eingeschaltet, während die andere Wickelung der Elektromagnete von einem in entgegengesetztem Sinne verlaufenden konstanten Strome durchflossen wird. Dessen Stärke kann je nach dem Werte der kritischen

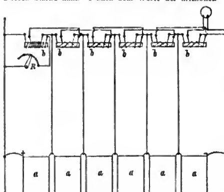


Fig. 142.

Spannung durch einen Widerstand *R* o. dgl. so geregelt werden, dass bei einer vorher bestimmten elektromotorischen Kraft einer Zelle der entsprechende Elektromagnet unmagnetisch wird und dabei durch das Loslassen seines Ankers ein sicht- oder hörbares Signal gegeben oder ein selbstthätiger Umschalter in Betrieb gesetzt wird.

ALLGEMEINES.

Der internationale elektrische Kongress wird in der Zeit vom 12. bis 17. September nächsten Jahres in der Weltausstellung in St. Louis 1904 abgehalten. Der erste internationale elektrische Kongress fand in Chicago im Jahre 1893, bei welchem bekanntlich Hermann von Helmholtz die deutsche Delegation führte, der zweite 1900 in Paris statt. Man erwartet, dass im nächsten Sommer der internationale elektrische Kongress sämtliche elektrischen Wissenschaftler und Praktiker der ganzen Welt in St. Louis vereinigen wird. Man erwartet gegen zweihundert Teilnehmer und hofft, dass die berühmtesten elektrischen Firmen sowie die wissenschaftlichen Gesellschaften sich auf dem Kongress besonders vertreten lassen werden.

GESCHÄFTLICHES.

Wasserstrahl-Turbine. Eine interessante Wasserstrahl-Turbine, welche kleine Wasserkräfte mit grosser Leistungsfähigkeit auszunutzen gestattet, ist von dem Mechaniker Eugen Roth erfunden worden. Die Turbine kann von jeder Wasserleitung mit dem üblichen Wasserdruck von $2^1/_2$ und mehr Atmosphären angetrieben werden und ist in der Konstruktion derart einfach, dass sie des damit zusammenhängenden billigen Preises wegen in vielen Kleinbetrieben zur Erzeugung der erforderlichen Kraft benutzt werden kann. Mit der Turbine können Ventilatoren, zahnärztliche Apparate, Nähmaschinen, Massage-Apparate, Werkzeuge und dergl. angetrieben werden. Noch grössere Mannigfaltigkeit der Anwendung bietet aber die Turbine in ihrer Ausführung, bei welcher die Turbinenachse den Anker einer kleinen Dynamomaschine trägt. Auch in Kombination mit der Dynamomaschine ist die Turbine höchst einfach; sie gestattet in dieser Verbindung durch das aus der Leitung fliessende Wasser Akkumulatoren, beispielsweise zur zeitweisen Beleuchtung von Treppen, Kellern, feuergefährlichen Räumen etc., zu laden. Ausserdem leistet die Turbine in diesem Falle grosse Dienste für galvanoplastische Zwecke, indem der erzielte Strom ausreicht zum Speisen von Vernicklungs- und anderen Bädern.

Betrachtet man die Turbine, so sucht man vergebens nach Schaufeln oder Vorsprüngen irgendwelcher

Art, welche das wesentlichste Kennzeichen aller bisher bekannten Turbinenkonstruktionen bilden. Die vorliegende Turbine wird einfach dadurch angetrieben, dass eine leichte, lose gelagerte glatte Trommel, beispielsweise aus Aluminium, durch zwei feine Wasserstrahlen in Drehung versetzt wird, welche aus den Düsenöffnungen zweier radikal angeordneter Rohre strömend, gegen die Mitte der Trommelinnenwandung auftreffen und sich keilartig verbreitern. Nachdem durch diese feinen Strahlen die Trommel in Drehung versetzt ist, wird das Wasser, durch die Centrifugalkraft veranlasst, kräftig gegen die Trommelinnenwand angepresst und erzielt dadurch für die in Anwendung kommenden kleinen Wasserkräfte einen ausserordentlich günstigen Nutzeffekt. Das Wasser, welches man innerhalb einer die Trommel abdeckenden, durchsichtigen Glocke sprudeln sieht, fliesst durch einen Schlauch oder dergl. in das Wasserleitungsbecken. Albert Elliot, Patentanwalt und Elektrotechniker in Berlin NW. 6.

Burgdorf, Hannover. Von der Hannoverschen Tiefbohrgesellschaft ist an zwei Stellen ein grosses Sylvenit- und Kalilager entdeckt worden, und zwar in der Nähe von Hänigsen.

Die Akkumulatorenwerke „Watt" sind, nachdem die Liquidation beendet, jetzt unter der neuen Firma: »Technische Werke Zehdenick« in Thätigkeit getreten. Direktor ist Dr. Kiseritzki, der schon früher bei »Watt« thätig war.

Ueber die Lage der elektrotechnischen Industrie in Oesterreich schreibt der »Elektrot. Neuigk.-Anz.«, Wien: Das erste Halbjahr war für die elektrotechnische Industrie in Oesterreich nicht sehr erfolgreich. Wenn man vielleicht von den Schuckertwerken absieht, die noch mit Geschäften für die Gemeinde Wien versorgt waren, war kaum ein anderes Werk voll beschäftigt. Es wurden zwar keine Entlassungen von Arbeitern vorgenommen, weil der Stand an und für sich ein verhältnismässig geringer ist, aber auch zu Neueinstellungen war keine Veranlassung vorhanden. Erst in der allerletzten Zeit hat sich eine kleine Besserung eingestellt; grössere Aufträge sind bei einigen Werken, insbesondere bei der Union-Elektricitätsgesellschaft, verbucht worden, andere stehen in Unterhandlung und sind dem Abschlusse nahe. Die Schwierigkeit, neue Aufträge zu bekommen, liegt für die grossen elektrotechnischen Werke hauptsächlich darin, dass sie sich weigern, sogenannte Konzessionsbanten anzuführen, mit denen in den letzten Jahren sehr schlechte Erfahrungen gemacht wurden. Es wird nur für feste Rechnung gearbeitet, und die in Betracht kommenden Gemeinden und Korporationen entschliessen sich nur sehr schwer, selbst das ganze Wagnis zu tragen. Dazu kommt noch, dass der Wettbewerb unter den Gesellschaften selbst noch immer ein ziemlich heftiger ist. Das vor einiger Zeit vom Wiener Vertreter der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Kolben & Co. in Prag ausgearbeitete Projekt einer Organisation der elektrotechnischen Industrie zum Zweck eines einheitlichen Vorgehens bei der Herstellung von Projekten und Ueberschlägen hat sich vorerst nicht verwirklicht und ist auf verschiedenen Seiten auf Widerspruch gestossen; es wird jedoch unentwegt daran weiter gearbeitet, und man hofft schliesslich doch zu einer Einigung zu gelangen. — Es wurde vor einiger Zeit von aus Berlin nach Wien gemeldet, dass mehrere Mitglieder der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft nach Wien kommen werden, um hier die Werke der Union zu besichtigen. In den Kreisen der beteiligten Wiener Firmen hält man diese Absicht gleichfalls für wahrscheinlich, doch muss festgestellt werden, dass eine Anmeldung eines solchen Besuches weder bei der Union, noch bei der Wiener Vertretung der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft bisher erfolgt ist.

Planiawerke A.-G. für Kohlenfabrikation, Ratibor. Die Gesellschaft teilt mit, dass sie ausser ihren Fabrikaten in Bogenlichtkohlen nunmehr auch Kohlenbürsten als Spezialität herstellt.

BRIEFKASTEN.

An die Redaktion der Elektrochemischen Zeitschrift.

Sehr geehrter Herr Redakteur!

Die Erwiderung des Herrn Professor Haber in Karlsruhe auf meine Gegenkritik in No. 6 dieser Zeitschrift unterlässt es, auf den sachlichen Teil einzugehen. Es bleibt mir also nur übrig, seine persönlichen Mitteilungen noch dahin richtig zu stellen, dass Haber den Schluss unserer interessanten Unterredung vor 3 Jahren wohl deshalb nicht bestätigen kann, weil er sich an die Einzelheiten nicht mehr erinnert. An meinen Ausführungen habe ich kein Wort zurückzunehmen. Wenn ich Haber bewusster Weise falsche Angaben machte, so findet sich hierfür die Begründung schon in meiner vorigen Erwiderung.

Hochachtend Dr. F. Winteler.

Sehr geehrter Herr Redakteur!

Mit Entrüstung entnehme ich den voranstehenden Zeilen, dass Herr Dr. Winteler die durchaus unwahre Behauptung implicite erneut, ich hätte ihm durch ein Kreuzverhör Fabrikgeheimnisse zu entlocken gesucht. Ich kann — nach meiner sicheren Erinnerung — erklären, dass ich ihn niemals einem Kreuzverhör unterworfen habe und dass ich nicht die geringste Kenntnis davon hatte, welche besondere Punkte diese Carbidfabrik geheim zu halten wünsche. Denn ich habe niemals ein materielles Interesse irgend welcher Art an der Carbidfabrikation gehabt, ich kannte die Carbidfabrik Thusis lediglich aus meinem Bädeker, und ich besuchte sie nur darum, weil ich zwischen der Eisenbahnfahrt und der Engadinpost in Thusis Zeit und Musse hatte, mich umzutun. Wenn ich auf dem langen Spaziergang nach den Wasser- und Kraftwerken und bei deren Besichtigung unwissentlich im Gespräch Fragen gestreift habe, bei denen mein unbekannter Führer ein Fabrikgeheimnis zu wahren hatte, so würde er lediglich meine Achtung erworben haben, wenn er unter Hinweis auf seine Pflicht abgelehnt hätte, darauf einzugehen. Bedarf es danach noch der ausdrücklichen Erklärung, dass die Worte, ich hätte mehr erfahren, als Herr Dr. Winteler mir sagen wollte — Worte, denen ich mich auch nicht im mindesten entsinne — niemals in dem Zusammenhang mit den Fabrikgeheimnissen des Werkes in Thusis gefallen sein können, in den sie Herr Dr. Winteler stellt? Ich denke nicht und ich füge bei, dass mir der Schluss jener Unterredung um des überraschenden Eindruckes willen, den mir das Verhalten des Herrn Dr. Winteler dabei machte, bis ins Kleinste im Gedächtnis geblieben ist.

Ich habe hier nochmals geantwortet, weil ich in Sachen der persönlichen Ehre eine öffentliche Gehässigkeit nicht stillschweigend hingehen lassen wollte. Ich denke, die Sache liegt nun so klar, dass ich die Kennzeichnung, welche das Verhalten des Mannes verdient, der durch Entstellung jenes Besuches meine Person verunglimpft, weil ich seine schwachen Leistungen auf einem abbegenden wissenschaftlichen Felde nach

seiner Meinung nicht genug gewürdigt habe, den Fachgenossen ruhig anheimstellen darf. Sie werden schwerlich mit Herrn Dr. Winteler die Höflichkeit vor die Wahrheit stellen. Ich denke, man wird auch begreiflich finden, dass ich mit Herrn Dr. Winteler nicht Neigung habe, die Berechtigung meiner Kritik und seiner Einwände zu erörtern. Wenn aber ein anderer Fachgenosse in dieser Sache noch irgend Zweifel haben sollte, dem stehe ich gerne Rede!

Hochachtungsvoll F. Haber.

Nachdem wir hiermit jeden der beiden Herren noch einmal zu Worte kommen liessen, schliessen wir nun die Diskussion im textlichen Teil unserer Zeitschrift.

Die Redaktion.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21b. A. 7346. Anlassungstoff für den Elektrolyten von elektrischen Sammlern. Knickerbocker Trust Company, New-York.

Kl. 21b. S. 17377. Galvanisches Element mit zylinderförmigen konzentrischen Elektroden. Edmund W. Sase, Hamburg.

Kl. 48a. D. 12314. Verfahren zum Ueberziehen von nichtmetallischen Geweben und ähnlichen Stoffen mit Metall auf galvanischem Wege. John Andrew Daly, Washington.

Kl. 18a. S. 15400. Verfahren und Anlage zur Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen. Syndikat de l'Acier Gérard, Paris.

Kl. 48d. B. 30322. Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittels des elektrischen Lichtbogens; Zus. z. Pat. 139594 Fa. Hugo Bremer Neheim a. Ruhr.

Kl. 21e. L. 16745. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 21e. L. 17616. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 12q. F. 17201. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe. Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 21a. A. 9835. Verfahren zum Empfangen elektrischer Schwingungen unter Benutzung elektrolytischer Zellen, Allgemeine Elektrizitäts-Ges. Berlin.

Kl. 21a. A. 9993. Verfahren zum Empfangen elektrischer Schwingungen unter Benutzung elektrolytischer Zellen; Zus. z. Anm. A. 9835. Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin.

Erteilungen.

Kl. 40a. 144991. Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen unter Anwendung stark durchlässiger Diaphragmen und einer Alkali- oder Ammoniumsalzlösung als Elektrolyt. Hans Albert Frasch, Hamilton.

Kl. 40a. 144992. Verfahren zur Gewinnung von Kupfersulfat aus Schwefelerzen. Gustave Gin und Société anonyme de la Métallurgie Nouvelle, Paris.

Kl. 12l. 145368. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung der Permanganate von Erdalkali- Erd- und Schwermetallen. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.

Kl. 12l. 145749. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Anwendung von Quecksilber als Kathode. Dr. L. Gurwitsch, Kiew.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 203702. Thermoelement, dessen stromerzeugende Teile zur Selbstkühlung durchbrochen sind. Franz Dallmeyer, Stuttgart.

Kl. 48a. 203891. Elektroplattierapparat, bestehend aus einem doppelwandigen Bottich mit festaufgelagerten, inneren und äusseren Anodenleitungsringen für verstellbare, rotierend und pendelnd aufgehängte Anoden und mit umsteuerbarem, rotierenden Kathodenring für Pendelsieb und Mitnehmer. Gustav Palls, Neheim, Ruhr.

Kl. 21h. 204255. Becher für nachfüllbare Elemente, mit eingesogenem Rande. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphenwerke, Berlin.

Kl. 21h. 204300. Elektrischer Verbrennungsofen für organische Elementaranalyse, bestehend aus zwei von einander unabhängigen, mit Rollen auf einer Schlittenbahn leicht verschiebbaren Röhrenofen. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 48a. 204690. Elektroplattierpendelsieb, bestehend aus einem kastenförmigen, durchbrochenen Gehäuse mit Anoden und Kathoden, stromleitenden, pendelnden Trägerbügeln und horizontal pendelnder Anode mit Schleifkontakt. Gustav Palls, Neheim, Ruhr.

Kl. 21h. 204758. Akkumulatorkasten mit Winkeleisen am oberen Ende und mehrfacher Falsung mit Asbesteinlage am Boden und an der Seitenwand. Hugo Andrich, Hamburg.

Kl. 21b. 205026. Galvanische Batterie aus Trockenelementen mit gemeinsamer Einfüllkammer für die Batteriezellen. Alex Johs. Jacobsen, Hamburg.

Kl. 21g. 204896. Flüssigkeitsstromunterbrecher, bei dem die Unterbrechung durch von einem elektrisch angetriebenen Ventilator zugeführte Luft erfolgt. Fabrik elektrischer Apparate, Dr. Max Levy, Berlin.

Kl. 21c. 205820. Widerstandselement, bestehend aus einem Isoliercylinder mit schraubenförmiger Nute in der Mantelfläche, in welcher Nute sich eine schraubenförmig gewandene Widerstandsspirale befindet. Albert Krenzer, Leipzig.

Kl. 21b. 206384. Galvanische Batterie, bei welcher durch die Anordnung dreier Anschlussstücke zweierlei Stromstärken entnommen werden können. Adolf Lecher, Hamburg.

Kl. 21b. 206414. Galvanisches Element, dessen cylinderisch geformtes Aussengefäss mit einer Aufhängeöse versehen ist und aus emaillierten Eisenblech besteht. Jakob Heinrich Graeber, Basel.

Kl. 21c. 206106. Widerstand aus gusseisernen Elementen, die mit Hülle U-förmiger Drahtbügel, welche mit den Endstücken verbunden werden, beliebig in Serie oder parallel geschaltet werden können. Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin.

Kl. 21c. 206394. Teilbarer Widerstand aus gusseisernen Elementen, die durch Isolationsstücke starr zusammengehalten werden. Allgemeine Elektricitäts-Ges. Berlin.

Kl. 12h. 206291. Elektrolyseur und elektrolytischer Zellenrahmen für Hintereinanderschaltung. Gustav Tempel, Radebeul b. Dresden.

Kl. 48a. 206884. Apparat zur galvanischen Vergoldung und Versilberung kleinerer Gegenstände, bestehend aus einer Schale mit dazugehörigem, dreizelligem Akkumulator. Hagenmeyer & Kirchner, Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 8. November 1903.

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.*

II.

Die elektrochemischen Theorien bis Faraday.

Wir haben bereits im ersten Teile unserer Betrachtungen (siehe d. Zeitchr. Heft 3 S. 52) darauf hingewiesen, dass vom Jahre 1805 an eine Anzahl elektrochemischer Theorien aufgestellt wurden und dass eine Periode der Theorienbildungen eintrat, die erst durch die Begründung von Faraday's elektrochemischer Theorie ihren Abschluss fand. Trotzdem alle diese Theorien mit Ausnahme der einzigen Faraday'schen mehr oder minder unhaltbar waren und zum Teil auf sehr schwachen Füssen standen und trotzdem sie keinen nachhaltigen Einfluss auf die Entwicklung der Wissenschaft auszuüben vermochten, so halten wir es doch für angezeigt, ihnen eine etwas eingehendere Betrachtung zu widmen, da sie, wie selten ein anderes Beispiel, geeignet sind, zu zeigen, welche Vorstellungen man sich in vergangenen Zeiten von der Natur elektrochemischer Vorgänge machte und da sie ferner lehren, wie trotz aller aus rein theoretischer Spekulation hervorgegangener Irrtümer zuletzt doch die auf experimenteller Basis gefundenen Tatsachen die Erkenntnis der Wahrheit vermitteln.

Die Gründe, warum von dem genannten Zeitpunkte an eine so grosse Anzahl von Theorien auftauchte, sind in verschiedenen Ursachen zu suchen. Zunächst ist es eine schon des öfteren beobachtete Thatsache, dass in Zeiten des Niedergangs der rein exakten und experimentellen Forschung fast immer ein Anwachsen der Spekulation stattfindet, die zur Bildung von Hypothesen und Theorien führt. Des weiteren giebt es zu allen Zeiten Forscher, die in der Spekulation und in der Begründung von Theorien einen Hauptzweck wissenschaftlicher Thätigkeit erblicken und gerade diese mussten in jener Zeit ein neues Objekt für ihre Betrachtungen finden, denn der Gegenstand, welcher sie fast zehn Jahre lang ausreichend beschäftigt hatte, nähmlich der Streit um die antiphlogistische, Theorie war beendet und, wie sich ein Geschichtschreiber über jene Epoche sehr treffend ausdrückt, »die Gladiatoren verliessen einer nach dem anderen die Arena«[1]).

Ausser diesen Ursachen wirkte noch eine weitere mit, um die Zahl der Theorien anwachsen zu lassen. Diese lag zwar ausser-

[1]) Söderbaum, Berzelius, Leipzig 1899, S. 29.

halb des engeren Forschungsgebietes der Elektrochemie, sie lag aber so zu sagen in der Zeit selbst, und auch der exakteste Forscher konnte sich der Zeitströmung nicht ganz entziehen. Es bedurfte des Auftretens einer Natur wie Faraday, der anstatt jeder Theorienbildung seine Aufgabe darin erblickte, die Resultate experimenteller Forschung in trockenster Weise nach Paragraphen geordnet wiederzugeben, um diesem Einflusse der Zeitströmung wenigstens auf das engere Gebiet der Lehre von der Elektrizität ein Ende zu machen. Die Zeitströmung aber, welche so fördernd auf die Bildung von Theorien einwirkte, war das Anwachsen und die Glanzperiode der Naturphilosophie. Der Satz, den Newton einst aufgestellt hatte: *„Gloriatur Geometria, quod tam paucis principiis aliunde petitis tam multa praestet“*[2]), hatte seine Geltung verloren; man war mit den Erfolgen der mathematischen Begründung der Naturerkenntnis nicht mehr recht zufrieden, und die in Blüte stehende Metaphysik vermochte dieser mathematischen Begründung keine für ihr System nutzbringenden Seiten abzugewinnen, so dass Kant sehr richtig bemerkte: sie (die Metaphysik) steht bestürzt, dass sie mit so vielem, als ihr die reine Mathematik darbietet, doch nur so wenig ausrichten kann«[3]).

Die von Kant zuerst erörterte Rolle, welche dem Erkennen a priori innerhalb des gesamten Naturerkennens zukommt[4]), liess eine Unmasse von Deutungen zu, die auch recht üppig ins Kraut schossen[5]) und die zuletzt in den naturphilosophischen Anschauungen Hegel's ihren vollendetsten Ausdruck fanden. Es liegt uns fern, die rein philosophische Bedeutung Hegel's irgendwie schmälern und herabwürdigen zu wollen; aber doch muss es ausgesprochen werden, dass seine naturphilosophische Schule die Entwicklung der Naturwissenschaften am Beginne des neunzehnten Jahrhunderts in einer Weise gehemmt hat, wie vielleicht vor und nach ihm keine zweite Strömung. Hat es diese Schule doch fertig gebracht, die Habilitation eines Mannes wie Ohm an der Berliner Universität zu hintertreiben, weil er eine Habilitationsschrift eingereicht hatte, die auf mathematischer Grundlage aufgebaut war! Und diese Arbeit enthielt das Ohm'sche Gesetz zum ersten Male klar ausgesprochen!![6])

Dieser Einfluss der Hegel'schen Schule, der auch heute wohl noch nicht ganz verschwunden ist[7]), beugte in jenen Zeiten schwache Geister vollkommen unter sein Joch und beeinflusste auch starke mehr oder minder: man verzichtete vielfach auf das Experiment und auf den mathematischen Beweis und versuchte ein Naturerkennen a priori; wo aber auch die eifrigste Spekulation ein solches nicht zuliess, da tröstete man sich mit dem noch nicht veralteten Ausspruche des Naturphilosophen Albrecht von Haller: »Ins Innre der Natur dringt kein erschaffner Geist.«

Dies war die Zeit, in der die ersten elektrochemischen Theorien entstanden, und nur wenn man diese Zeit und ihren Einfluss auf die Geister richtig versteht, dann wird man auch manches zu verstehen vermögen, was uns heute fast unbegreiflich erscheint, so z. B. den Umstand, dass ein sonst so exakter Forscher wie Berzelius viermal seine Ansicht über denselben Gegenstand änderte, ohne den verhältnismässig leicht zu führenden experimentellen Beweis auch nur zu versuchen.

Dieser Mangel experimenteller Begründung wurde von den Zeitgenossen nur selten in seinem ganzen Umfange empfunden, und die damalige Litteratur weist nur wenige Stellen auf, die diese Empfindung aussprechen; aber auch diese wenigen Stimmen verhallten im allgemeinen ungehört und wurden nicht genügend gewürdigt, so z. B. schreibt Du Menil[8]): »Auch Winterl's Theorie über das Wesen der Verbindungen deutete auf elektrische Wirksamkeit bei den chemischen Mischungen, am meisten sprach sich aber der ausgezeichnete dänische Physiker Oerstädt darüber aus; schade, dass seine Ansichten nicht auf völlig befriedigenden Versuchen fassten.« Trotz dieser Mahnung hat Oerstädt niemals sich bewogen gefühlt, seine Versuche zur Begründung der Theorie weiter auszugestalten.

Wenden wir uns nun den Theorien selbst zu und suchen wir sie auf Grund der vorstehenden Erörterungen über die damaligen Zeitströmungen in ihrem Wesen zu verstehen.

---

[2]) Newton, Princ. Phil. Nat. Mat. Praefat.

[3]) Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaften. Vorrede.

[4]) Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaften.

[5]) S. u. A. Vaihinger's Kommentar Bd. I, S. 165—197.

[6]) Mann, Georg Simon Ohm, ein Lebensbild. Würzburg 1893.

[7]) Beweis: Die Haeckel'sche Entgegnung auf Du Bois Reymond's »Ignorabimus« kommt in ihren letzten Konsequenzen auf Hegel'sche Anschauungen hinaus.

[8]) A. P. J. Du Menil, Geschichtlich wissenschaftliche Darstellung der Stoechiometrie und Elektrochemie, Hannover 1824, S. 27.

Wir können uns hierbei natürlich nur auf diejenigen Theorien beschränken, die wirklich einen Einfluss auf die Entwicklung und zwar entweder einen fördernden oder einen verzögernden ausübten; für eine erschöpfende Behandlung ist hier nicht der Ort.

Den Reigen dieser Theorien eröffnete diejenige von Grotthuss, welche in einem im Jahre 1805 publizierten Werke: »Mémoires sur la décomposition de l'eau et des corps, quelle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique« enthalten ist und deren hauptsächlicher Inhalt die Erörterung der Frage ist, weshalb die bei der Elektrolyse des Wassers entstehenden Bestandteile sich nur an den Polardrähten und nicht in dem Raume zwischen ihnen sich ausscheiden[9]).

Grotthuss nimmt an, dass derjenige Bestandteil der Verbindung, welcher sich an dem einen Polardraht nicht abscheidet, mit dem zunächst gelegenen anderen Bestandteil des ihm benachbarten Atoms der Lösung in Verbindung tritt. Dies wiederholt sich immer von neuem, und die Zersetzung schreitet so stets von neuem auf benachbarte Atome fort, bis sie endlich bei dem anderen Polardraht angelangt ist. Infolge der in dem Raum zwischen den beiden Polardrähten stets stattfindenden Neubildungen sind die dortselbst stattfindenden Zersetzungen nicht wahrnehmbar.

Diese Theorie, von welcher noch im Jahre 1839 Dumas schrieb, dass sie bis jetzt die entscheidendsten Gründe zu ihren Gunsten vereinigt[10]), war diejenige, der man entschieden den weitgehendsten Einfluss auf die Ansichten so lange zuerkennen muss, bis sie von anderen Theorien überholt und ergänzt wurde. Das Verdienst von Grotthuss wird auch heute noch überschätzt und insbesondere wird der Weg, auf dem er zu seiner Idee gelangt ist, nicht immer richtig erkannt, so nimmt u. a. auch Ostwald einen eigenen Ideengang von Grotthuss an[11]). In Wirklichkeit jedoch ist diese Grotthuss'sche Theorie weiter nichts als ein Ausbau derjenigen von Fourcroy, zu dessen Füssen Grotthuss in Paris im Jahre vorher (1804) gesessen hatte. Bereits dieser hatte die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Elektrolyse des Wassers sehr wohl eine vollkommene Zersetzung an den Polen vor sich gehen könne, sowie eine unsichtbare Uebertragung der Elemente von einem Pole zum anderen vermittels des elektrischen Stromes. Der Sauerstoff entwickele sich am positiven Pole allein, weil der frei werdende Wasserstoff gebunden und erst da, wo er in den negativen Pol einströme, frei gegeben werde. Die Grotthuss'sche Theorie stellt somit nur eine Modifikation der Fourcroy'schen dar.

Ebenfalls bereits vor Grotthuss hatte Ritter in einer Reihe von Abhandlungen Theorien[12]) über die Elektrizität und über die elektrochemische Zersetzung aufgestellt, die wir aber umsomehr übergehen können, als sie einen nachhaltigen oder einigermassen weitgehenden Einfluss nicht ausübten und da sie bei der kühnen Kombinationsgabe, die diesen Autor auszeichnete, und bei dem Mangel an Vorsicht, den er in allen seinen Arbeiten erkennen lässt, zu weit auf Abwege führen.

Schreibt doch Dumas über diese Theorien nicht ohne Berechtigung, »dass sie ein seltenes Beispiel von der Verkehrtheit der Ideen liefern, welche man von Zeit zu Zeit in den Wissenschaften auftauchen sieht«[13]). Und auch der gewiss auf vollkommen einwandsfreiem Standpunkt stehende Kopp erklärt bei Besprechung der wissenschaftlichen Erörterungen zwischen Brugnatelli und Ritter, das »durch diese Angaben eine grosse Unsicherheit hinsichtlich der Zersetzung durch den Galvanismus hervorgerufen war«[14]).

Der erste, der eine Theorie aufstellte, die befriedigende Erklärungen für die damals bekannten Erscheinungen gab und die alle Widersprüche zu lösen schien, war Davy. Seine Abhandlung, die die Grundzüge seiner Theorie enthielt, erschien im Jahre 1807[15]) und wurde infolge ihres wichtigen Inhalts von der französischen Akademie der Wissenschaften preisgekrönt.

Eine weitere Vervollständigung seiner theoretischen Grundlagen erfolgte im Jahre 1826[16]).

Davy führt folgendes aus: »Indem ich mich auf meine früheren Experimente von 1800, 1801 und 1802 und auf eine Menge

---

9) Ausführlich in: Annales de Chimie, 1806, 58, 54.

10) Dumas, Die Philosophie der Chemie, deutsch von C. Rammelsberg, Berlin 1839, S. 364.

11) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig 1896, S. 309.

12) Ritter, Beweis, dass ein beständiger Galvanismus den Lebensprozess in dem Tierreiche begleitet. 1798.

Idem, Beiträge zur näheren Kenntnis des Galvanismus. 1800.

Idem, Das elektrische System der Körper. 1805.

Idem, Physikalisch-chemische Abhandlung. 1806.

13) Dumas, loc. cit. S. 363.

14) Kopp, Geschichte der Chemie, Braunschweig. 1844. S. 333.

15) Philos. Trans. 1807. 1.

Gilbert's Annal. 28. 1.

16) Davy, On the relations of electrical and chemical changes. Phil. Trans. 1826.

von neuen Thatsachen beziehe, aus denen hervorgeht, dass brennbare Substanzen und Sauerstoff, Alkalien und Säuren, oxydierbare und edle Metalle, dass alle diese Körper in positiven und negativen elektrischen Relationen zu einander stehen, ziehe ich den Schluss, dass alle durch Elektrizität bewirkten Komplikationen und Zersetzungen sich auf das Gesetz der elektrischen Attraktion und Repulsion beziehen, und so gelangte ich zu der Hypothese, dass chemische und elektrische Attraktionen durch dieselbe Ursache erzeugt werden, die in dem ersten Falle auf die Elemente, in dem anderen aber auf die ganzen Massen der Körper wirkt, und dass überdies dieselbe Eigenschaft unter verschiedenen Modifikationen auch die Ursache von allen denjenigen Erscheinungen ist, die durch verschiedene Volta'sche Kombinationen hervorgebracht werden.«

Des weiteren führt Davy aus, dass die elektrische Spannung zwischen zwei sich berührenden Metallen um so grösser ist, je grösser die gegenseitige Verwandtschaft der sich berührenden Körper ist, und dass diese elektrische Spannung bei allen denjenigen Körpern hervorgebracht und bemerklich gemacht werden kann, welche gegenseitige Verwandtschaft zu einander besitzen. Er bewies weiter, dass mit der Temperatur nicht nur eine Steigerung der gegenseitigen Verwandtschaft der Körper zu einander, sondern auch eine solche der Intensität der elektrischen Spannung bei sich berührenden Körpern eintritt. Alles dies führt ihn zu der in seiner Abhandlung von 1807 in obigem Zitate bereits angedeuteten, in der von 1826 eingehend erörterten und 1812[17]) zum ersten Mal bestimmt ausgesprochenen Schlussfolgerung, »dass chemische und elektrische Veränderungen der Körper zwar als verschiedene Erscheinungen, jedoch als Wirkungen ein und derselben Kraft anzusehen sind; elektrische Erscheinungen treten ein, wenn die Körper in grösseren Massen auf einander wirken, chemische bei einer Wirkung der kleinsten Teilchen der Körper auf einander. Die Kraft, welche die Körper in die entgegengesetzten elektrischen Verhältnisse positiv und negativ versetzt und ihnen somit ein Anziehungsvermögen verleiht, ist dieselbe, welche auch den kleinsten Teilchen derselben das Anziehungsvermögen giebt, vermittels dessen sie sich zu chemischen Verbindungen vereinigen, wenn sie die nötige Freiheit der Bewegung haben.«

Als Beweis für diese Ansicht führt Davy den Umstand an, dass ebenso wie bei elektrischen Erscheinungen auch bei der Bildung von chemischen Verbindungen häufig die Entwicklung von Licht und Wärme auftritt, die immer eine Folge des Ausgleichs elektrischer Spannung ist. Diese Annahme erklärt ihm auch die elektrochemische Zersetzung. Durch diese werden die kleinsten Teile infolge der Zuführung von Elektrizität, die vor ihrer Vereinigung in ihnen frei vorhanden war, wieder in den Zustand zurückversetzt, den sie vor ihrer Vereinigung hatten. Der Bestandteil, der bei der elektrochemischen Zersetzung sich die negative Elektrizität aneignet, wird infolge des Ausgleichbestrebens der Elektrizitäten vom positiven Poldraht angezogen und scheidet sich an ihm ab. Geht dieser Körper mit einem anderen eine Verbindung ein, so ist er ebenfalls negativ elektrisch. Es giebt also schon das Verhalten der Körper in Bezug auf die elektrischen Poldrähte ein Kriterium für ihr Verhalten bei chemischen Verbindungen; so ist Sauerstoff negativ gegen Wasserstoff und Metalle, die letzteren hinwiederum positiv gegen Sauerstoff u. s. w. Die elektrochemische Zersetzung selbst findet nach Davy nur an den Stellen statt, an denen die Poldrähte in die Flüssigkeit tauchen. Sie geht nicht durch die letztere selbst hindurch und ist lediglich ein lokaler Vorgang, eine Ansicht, die mit den Ansichten von Fourcroy und Grotthuss in ihren Grundzügen übereinstimmt.

Die Davy'sche Theorie hatte viel Anziehendes für sich und sie erregte gewaltiges Aufsehen unter den Zeitgenossen. Nur wenige, wie z. B. Wollaston, wagten ihr entgegenzutreten, und sie erhielt sich so lange in fast unumschränkter Herrschaft, bis Berzelius seine elektrochemische Theorie aufstellte, jene Theorie, von der Davy verschleiert andeutete[18]), dass sie auf der seinigen fusse, eine Andeutung, die Berzelius wohl verstand und der er unter Hinweis auf frühere Veröffentlichungen[19]) entgegentrat[20]).

Zu der allgemeinen und — wie man fast zu behaupten versucht sein möchte — unbesehenen Annahme der Davy'schen Theorie trug nicht zum mindesten der gewaltige suggestive Einfluss ein erkleckliches bei, den

[17]) Elements of chemical philosophy, London. 1812.

[18]) Davy, On the relations of electrical and chemical changes. Phil. Trans. 1826.

[19]) Jahresbericht über die Fortschritte der Physik und Chemie. VIII. 21.

[20]) Gehlen's Journ. der Chemie. 1803. I. 115 bis 149.
Berzelius' Afhandling i Fysik. 1806. 1—38.
Gilbert's Annal. 27. 270.

die experimentellen Versuche Davy's in ihren imponierenden Resultaten ausübten. Diesem Einflusse konnte man sich nur schwer entziehen, und man glaubte vielfach, Alles, was von einem so erfolgreichen Forscher herstamme, als eine Art von Axiom annehmen zu dürfen. Dass diese Theorie aber zum grossen Teil jeglicher experimentellen Grundlage entbehrt und dass sie in ihren Folgerungen in weitgehendster Weise auf reiner Spekulation beruht und dass bei ihr der Einfluss der Naturphilosophie eine bedeutende Rolle spielt, wurde nur von wenigen erkannt. Soweit hatte die Naturphilosophie die Geister jener Zeit in ihrem Denken beeinflusst! Zu diesen wenigen, welche die Davy'sche Theorie richtig charakterisieren, gehört Whewell, der sich über dieselben folgendermassen äussert[21]): »Obschon dies (die Davy'sche Theorie) der Ausdruck, in hinlänglich bestimmten Worten, von der grossen Entdeckung jener Epoche ist, so wurde dieselbe doch zu der Periode, von der wir hier sprechen, mehr gemutmasst, als wirklich bewiesen. Wir werden vielmehr finden, dass weder Davy, noch sein Nachfolger selbst eine längere Zeit nachher sie mit derjenigen Klarheit aufgefasst haben, durch die jede Entdeckung erst ihre eigentliche Vollendung erhält.« Diese Aeusserung eines vorurteilsfreien Kritikers ist um so bemerkenswerter, als man auch in jener Zeit, in der sie niedergeschrieben wurde (1841) sich weder von naturphilosophischer Intuition, noch von suggestiver Beeinflussung durch grosse Namen freigemacht hatte. So werden wir später sehen, dass die Berzelius'sche Theorie auch dann noch als die allgemein richtige galt, als die Faraday'sche schon lange erschienen war, und dass dieser Einfluss der Davy'schen und Berzelius'schen Theorien sich bis in die sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts hinein erstreckte.

Wir werden später auch sehen, dass es in erster Linie Faraday's kritischer Geist war, der die Schwächen und Fehler der Davy'schen Anschauung richtig erkannte und der sie in nüchternen und schonungslos folgerichtigen Ueberlegungen auf ihr wahres Mass zurückführte. Eine Stelle aus Faraday's Ausführungen sei jedoch hier schon wiedergegeben, die in vortrefflicher Weise die Davy'sche Theorie kritisiert[22]). »Obgleich die in Davy's Abhandlung im Jahre 1806 aufgestellten Gesichtspunkte von höchstem Werte sind, so wird doch die Weise, in der die Wirkungen stattfinden, nur sehr allgemein dargestellt und zwar tatsächlich so allgemein, dass man daraus nicht weniger als ein ganzes Dutzend von verschiedenen Schematen der elektrochemischen Wirkung herleiten kann; diese Schemata können alle untereinander wesentlich verschieden sein und trotzdem mit der gegebenen allgemeinen Darstellung durchaus sehr wohl übereinstimmen.« Diese Ansicht wird dann in der That von Faraday an zwölf Beispielen erörtert.

Wir übergehen nun die nie von irgend welchem Einfluss gewesene 1812 aufgestellte Schweigger'sche Theorie, die sich nur dadurch auszeichnet, dass sie in den kleinsten Teilen eines Körpers Pole und an jedem dieser Pole verschieden grosse Intensitäten freier Elektrizität annimmt, und die dadurch gewissermassen eine Vorläuferin der Berzelius'schen Theorie wird, der wir uns nunmehr zuwenden.

Die Aufstellung der Berzelius'schen Theorie erfolgte successive in den Jahren 1813—1819. In dem letztgenannten Jahre liegt sie vollendet vor, und wir halten es daher für das Richtigste, wenn wir sie zusammengefasst nach der zweiten Auflage seines Lehrbuches wiedergeben, und zwar nach den Uebersetzungen von K. A. Blöde und K. Palmstedt (I. und II. Bd.) sowie nach derjenigen von Wöhler (III. und folgende Bände). Die elektrochemische Theorie von Berzelius wird aber erst dann in allen ihren Einzelheiten vollkommen verständlich, wenn man sich mit seinen Anschauungen über die Elektrizität und ihre Eigenschaften und Erscheinungen im allgemeinen bekannt gemacht hat. Wir geben daher zunächst diese Anschauungen, soweit sie zum Verständnis der elektrochemischen Theorie selbst nötig sind, nachstehend wieder: Diese Erörterungen beziehen sich zum Teil auf die Natur der elektrischen Entladungen, zum Teil auf die elektrischen, resp. galvanischen Säulen, zum Teil auf die Veränderung der Flüssigkeiten unter dem Einfluss des galvanischen Stromes und endlich zum Teil auf chemische Wirkungen des galvanischen Stromes, und sie bilden gewissermassen die Basis, auf der sich dann die elektrochemische Theorie selbst aufbaut.

Ueber die vorgenannten elektrischen Erscheinungen schreibt Berzelius:[23])

p. 70: »Ein starker elektrischer Schlag, der

---

[21]) Whewell, Geschichte der induktiven Wissenschaften, übers. von J. J. von Littrow, Stuttgart 1841. Bd. 3. S. 188.

[22]) Researches on Electricity. 1. Ausgabe. S. 482.

[23]) Lehrbuch der Chemie. B. I. S. 70, 98, 105, 108.

durch Wasser geleitet wird, versetzt einen kleinen Teil davon augenblicklich in Gasgestalt, wodurch das übrige Wasser weit umhergeworfen wird.

Bei diesen Versuchen verdient bemerkt zu werden, dass die Elektrizitäten im Augenblicke der Entladung, d. h. sobald sie aufhören, sich als Elektrizität zu äussern, als Licht und Wärme zu erscheinen, oder diese hervorbringen. Die Erscheinung des Feuers bei elektrischen Ausladungen wird nur dann wahrnehmbar, wenn der Körper, durch welchen die Entladung geschieht, im Verhältnis der Menge von Elektrizität, welcher er entladet, eine geringe Capazität besitzt. Daher bemerkt man bei grossen Ausladern keine Erhöhung der Temperatur; kleinere aber werden warm, und ganz feine werden, nach dem Grade ihrer Feinheit, glühend, schmelzen oder verwandeln sich in Gas. Das Feuerphänomen nimmt in demselben Verhältnisse an Intensität zu, als der entladende Körper für den Durchgang der Elektrizitäten unzureichend ist, auf dieselbe Weise, wie ein Stückchen Feuerschwamm im Focus eines Brennspiegels entzündet wird, während ein unpoliertes Stückchen Eisen von einem oder mehreren Lothen in der Zeit, welche zum Anzünden des Schwammes erforderlich ist, durchaus nicht bis zu einem durch das Thermometer bestimmbaren Grade erwärmt werden kann.«

p. 98: »Oersted hat bewiesen, dass mechanische Ungleichheiten bei verschiedenen Stücken des nämlichen Metalls schwache elektrische Wirkungen zwischen diesen Stücken hervorbringen können, als wären sie verschiedene Metalle. Wenn z. B. zwei Zinkscheiben von verschiedener Breite in eine schwach saure Flüssigkeit hineingetaucht werden, so wirkt, wenn man sie in metallische Berührung bringt, die breitere Scheibe wie Kupfer gegen die weniger breite. Ist aber die Säure stark, oder ihre Wirkung durch Erwärmung verstärkt, so verhält sich die breitere Scheibe umgekehrt wie Zink gegen die schmälere, die dann wie Kupfer wirkt. Wenn von zwei gleichen Scheiben, die eine durch vorheriges Eintauchen in eine Säure angefressen und rauh ist, so verhält sich diese wie Zink gegen die andere, deren glatte Oberfläche wie Kupfer wirkt.

Die verschiedenen Dimensionen der elektrischen Säule bringen, unter übrigens gleichen Umständen, auch verschiedene Wirkungen hervor. Diese Dimensionen beziehen sich 1. auf die Grösse der von den entgegengesetzten elektrischen Metallen berührten Oberfläche der Flüssigkeit und 2. auf die Anzahl der zusammengestellten Plattenpaare.

In demselben Verhältnisse, in welchem die Oberfläche der Flüssigkeit zunimmt, vermehrt sich auch die elektrische Wirksamkeit der Säule, d. h. ihr Vermögen, die Flüssigkeit zu zersetzen, das Feuerphänomen hervorzubringen etc. Dagegen brauchen sich die Metalle, im Verhältnisse gegen die Flüssigkeit nur auf einer sehr kleinen Oberfläche zu berühren, bei Säulen von kleinen Platten bedarf es daher nur eines Punktes, bei grösseren dagegen einer etwas grösseren Beruhrungsfläche, damit die zwischen den Metallen entladene Elektrizität ungehindert übergeführt werden kann.

Man kann sich die Wirkung dieser Dimensionen leicht durch ein Beispiel versinnbildlichen. Wenn man zehn völlig gleiche Säulen hat, und man lässt sie sämtlich mittelst ihrer verschiedenen Leiter durch eine und dieselbe Portion Wasser sich entladen, so wird die Menge Sauer- nnd Wasserstoffgas, welche durch Zersetzung des Wassers von allen 10 Säulen entwickelt wird, auch zehnmal so gross, als von einer einzigen derselben sein. Lässt man hierauf die einzelnen Leitungen der gleichnamigen Pole zu einem einzigen verbinden, so wird, (wenn man nicht den gemeinschaftlichen Leiter zu schwach macht), dasselbe erfolgen, und es ist klar, dass ein ganz gleicher Erfolg statthaben würde, wenn jede einzelne Platte eine zehnmal grössere Oberfläche hätte, und alle zehn Säulen eine einzige ausmachten. Man hat dies noch vollständiger auf folgende Art bewiesen: Wenn z. B. 50 Paar Platten, jede von 16 Quadratzoll Oberfläche, bei ihrer Entladung etwa 2 Zoll eines sehr feinen Stahldrahtes verbrennen, so werden von 32zölligen Platten 4 Zoll, von 64zölligen 8 Zoll Draht usw. verbrannt.

Man hat Platten von mancherlei Dimensionen versucht und immer gefunden, dass mit ihrer Grösse auch die Wirksamkeit zunimmt.

Die zweite Dimension der Säule bezieht sich auf die Anzahl der Plattenpaare. Wenn man in dem oben gegebenen Beispiele von 10 gleichen Säulen alle zehn durch ihre entgegengesetzten Pole mit einander verbindet, so dass sie eine einzige, 10mal mehr Platten enthaltende Säule ausmachen, so ist diese Säule von weit stärkerer Kraft, als eine einzige von diesen zehn Säulen. Allein diese Kraft äussert sich nicht etwa vorzüglich stark in den chemischen Wirkungen, sondern vielmehr vornehmlich in denjenigen Erscheinungen, die sich auf die höhere In-

tensität der verteilten Elektrizität beziehen; so treibt sie z. B. die Kugeln des Elektrometers stärker auseinander und gibt einen weit heftigeren Schlag, als eine einzige Säule mit zehnmal grösseren Platten. Diesem allen liegt die Ursache zu Grunde, dass die Intensität der Ladung auf die oben gezeigte Art und Weise mit der Anzahl der Plattenpaare zunimmt, d. h. dass die Elektrizität sich mit grösserer Kraft zu entladen strebt.

(Fortsetzung folgt.)

VORRICHTUNGEN ZUR ELEKTROLYSE DES WASSERS.

Von *L. Tiersot*[1]).

Seitdem man im Stande ist, den elektrischen Strom billig zu erzeugen, hat man auch die Elektrolyse des Wassers zur industriellen Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff benutzt. Die meisten bisher benutzten Apparate zeigen jedoch mancherlei Nachteile: sie nehmen viel Platz ein und erfordern ein umständliches System von Isolatoren, Verbindungen und Gasleitungen.

Die von der Firma Siemens & Halske, sowie der Maschinenfabrik Oerlikon zu beziehenden Apparate (Fig. 143) zeichnen sich hingegen durch ihren einfachen Bau aus und bieten auch noch den Vorteil, dass sie

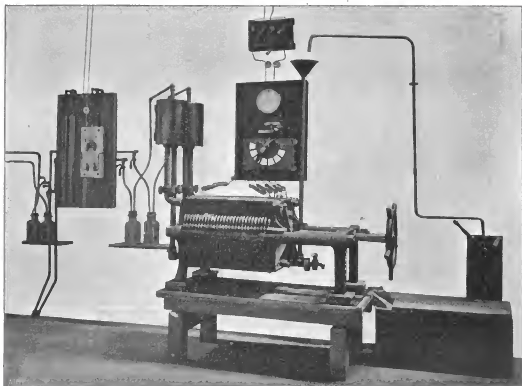


Fig. 143. Elektrischer Wasserzersetzungs-Apparat für 65 Volt, 30 Amp. und für eine Leistung von 0,330 m³ Wasserstoff und 0,65 m³ Sauerstoff pro Stunde.

[1]) »La Machine«, Genf; V, pp. 7—9 und 33 bis 34, 1903.

ausserordentlich sicher arbeiten und nur geringer Ueberwachung bedürfen. Dieselben verbrauchen, je nach ihrer Grösse, bis 30 Pferdekräfte und mehr; sie lassen sich direkt mit Gleichstrom von bis 250 Volt speisen.

Die Elektrolysatoren bestehen aus einer gewissen Anzahl einzelner Kammern. Die Elektroden (Fig. 145) sind gusseiserne Platten; dieselben werden vermittelst widerstandsfähiger Scheidewände isoliert, die zugleich zur Dichterhaltung der Kammern dienen. Die an der Oberfläche der Elektroden gebildeten Gase entweichen durch in den Platten angebrachten Oeffnungen. Diese Oeffnungen stehen mit zwei Längskanälen in Verbindung, welche die Gase nach den Separatoren leiten, woselbst sich die Trennung von Flüssigkeit und Gasen vollzieht; die Flüssigkeit wird durch eine einzelne Leitung nach den Kammern zurückgeschafft. Wenn der Strom durchgeht, stellt sich ein kontinuierlicher Kreislauf des Elektrolyten ein. Was letzteren

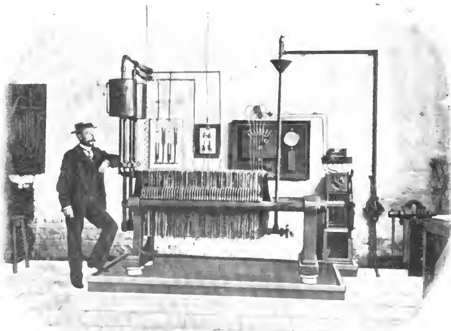


Fig. 144. Elektrischer Wasserzersetzungs-Apparat auf Fundament montiert und im Betrieb.

anbelangt, so besteht er aus einer 10 prozentigen Lösung von Kaliumkarbonat in destilliertem Wasser: durch den Strom wird er in keiner Weise verändert, nur muss das zersetzte Wasser durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt werden. Bei der gewöhnlichen Konstruktion der Elektrolysatoren erhält man die Gase unter konstantem Druck, der bis $2^1/_2$ Meter Wasser betragen kann. Die Reinigung ist ausserordentlich einfach und schnell auszuführen; bei ununterbrochenem Funktionieren muss eine solche ungefähr alle acht Wochen erfolgen. Abgesehen von dem Ersatz des zersetzten Wassers, erfordern die Apparate keinerlei Bedienung.

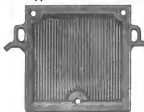


Fig. 145. Elektrodenplatte.

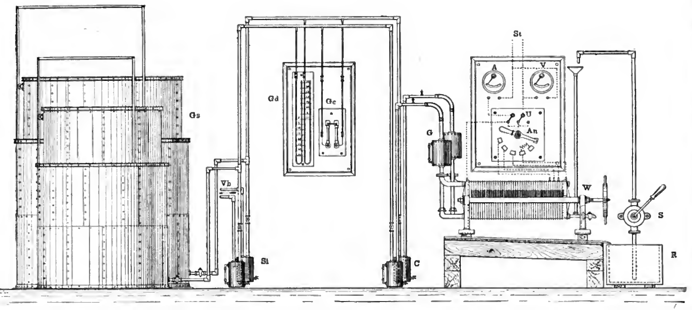


Fig. 146.

Schematische Darstellung einer Anlage für elektrolytische Wasserzersetzung.

A, Ampèremeter; An, Anlasser; C, Reiniger; G, Separator; Gc, Kontrollapparat für die Reinheit der Gase; Gd, Gasdruckmesser; Gs, Gasometer; R, Reservoir; S, Pumpe; Si, hydraulischer Verschluss; St, Leitungen; U, Kommutator; V, Voltmeter; W, Elektrolysator; Vb, Werkstattleitung.

Die Elektrolysatoren zersetzen 134 Gramm Wasser pro Kilowattstunde und stellen 168 Liter Wasserstoff und 84 Liter Sauerstoff dar. Wenn man mit erwärmtem Elektrolyten arbeitet, erhöht sich die Leistung um 8 %. Die Apparate halten ohne Schaden eine zeitweise Ueberlastung von 25 % aus.

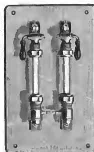


Fig. 147. Kontrollapparat für die Reinheit der Gase.

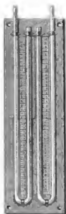


Fig. 148. Gasdruckmesser.

Was die Reinheit der Gase anbelangt, so beträgt diese beim Sauerstoff im Mittel 97 %; die Verunreinigung besteht aus einem Gemisch von Wasserstoff und einer kleinen Menge Kohlenoxyd. Der Wasserstoff enthält 1 % Sauerstoff. Vermittelst einer einfachen Vorrichtung kann man jedoch die Gase auch ganz rein erhalten.

Die Stromspannung beträgt etwa 2,7 Volt pro Kammer, bei erwarmtem Apparate hingegen nur 2,3 Volt. Die Maximaltemperatur von 60° wird nach 8 stündigem Betriebe erreicht.

Wie aus der Zeichnung (Fig. 146) ersichtlich, münden die Leitungen nach einem Schaltbrett aus, auf dem ein bipolarer, umschaltbarer Stromunterbrecher, ein Ampèremeter, ein Voltmeter und eine Anlassvorrichtung angebracht sind. Vermittelst letztgenannter Vorrichtung kann man eine gewisse Zahl von Kammern ein- und ausschalten; zu diesem Zwecke sind die betreffenden Elektrodenplatten mit Kontakten versehen, die ihrerseits wieder an den entsprechenden Kontakten der Vorrichtung befestigt sind. Unter Umständen kann es angebracht sein, eine Abänderung derart zu treffen, dass zwei oder mehr Kammern zugleich ein- und ausgeschaltet werden können. Der Inhalt des Apparates kann in einen



Fig. 149. Lötrohrflamme mit regulierbarem Mischhahn.

Behälter entleert werden, in dem auch das zum Nachfüllen bestimmte destillierte Wasser untergebracht wird. Die Füllung erfolgt mittelst einer kleinen Pumpe.

Die Leitungsröhren sind durch den Elektrolysator von der Erde isolierende

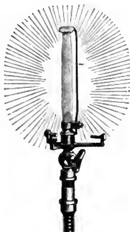


Fig. 150. Wasserstoffglühlampe.

Gummischläuche mit den Separatoren verbunden. Das fortgeführte Wasser wird in hydraulischen Verschlüssen kondensiert, von wo aus die Leitungsröhren nach den Gaso-

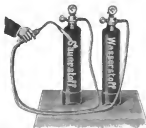


Fig. 151. Löten mit Sauerstoff und Wasserstoff.

metern gehen. Die Röhren der Laboratorien und Werkstätten sind an einer einzigen bestimmten Stelle eingeschaltet; dieselben enthalten gleichfalls einen hydraulischen Verschluss. Direkt hinter den ersten hydraulischen Verschlüssen sind der Kontrollapparat für die Reinheit der Gase (Fig. 147), sowie die Wassermanometer (Fig. 148) eingeschaltet. Die Elektrolysatoren sind auf einem Gestell angebracht, das gewöhnlich aus Holz, bei den grössten Apparaten hingegen aus Mauerwerk besteht. Die Fabrik giebt die für Einrichtung und Ueberwachung jedes Apparates nötigen Vorschriften im einzelnen an.

Wenn man die auf diesem Wege dargestellten Gase zur Erzeugung hoher Temperaturen, z. B. zum Schmelzen von Platin und anderen Metallen sowie schwer schmelzbaren Legierungen, verwenden will, muss man sie natürlich gleichzeitig benutzen; dasselbe gilt auch vom Drummond'schen Kalklicht, sowie vom Hart- und Weichlöten. Besonders finden sie beim Bleilöten in Schwefelsäurefabriken und bei der Selbstlötung von Kupfer und anderen Metallen in Uhrmacherkunst, Präzisionsmechanik und Goldschmiedekunst Verwendung. In jüngster Zeit ist man dazu übergegangen, die Knallgasflammen (Fig. 149) zum Hartlöten von Aluminium und Eisen, sowie zum teilweisen Enthärten von Panzerplatten zu verwenden.

Der Sauerstoff allein findet mancherlei Anwendungen in der chemischen Industrie, bei der Fabrikation und Läuterung des Stahls, in der Laboratoriumpraxis sowie in der Medizin. Der Wasserstoff allein wird zum Füllen von Luftballons sowie bei der Beleuchtung mit Gasglühlicht verwandt (Fig. 150).

Die Knallgasflamme hat vor dem elektrischen Bogen den Vorteil voraus, dass sie sich leichter regulieren lässt und farblos ist. Bekanntlich kann man den Gaszutritt derartig regulieren, dass man entweder eine oxydierende oder eine reduzierende Flamme erhält.

Der sehr erhebliche Wärmeeffekt der Flamme ermöglicht die schnelle Ausführung von Hartlötungen an umfangreichen Stücken; das Verfahren ist besonders zum Nachlöten von fehlerhaften Lötstellen geeignet, wobei es nicht erforderlich ist, das ganze Stück zu erwärmen.

Beim Löten von Bleiplatten in chemischen Fabriken, sowie beim Montieren von Akkumulatoren gewährt dieses Verfahren eine Ersparnis von 50 % Gas und arbeitet in der halben Zeit gegenüber der Anwendung von chemisch dargestelltem Wasserstoff.

ELEKTRISCHE BLEICHE
NACH DEM VERFAHREN HAAS UND DR. OETTEL.

Von der elektrolytisch gewonnenen Bleichflüssigkeit weiss man schon lange, dass sie wesentlich günstigere Resultate als Chlorkalklauge ergiebt; die allgemeinere Einführung der elektrischen Bleiche scheiterte nur an der Apparatenfrage.

Neue Bleichverfahren machten es wünschenswert, noch stärkere Bleichlaugen herzustellen, als dies die Elektrolyseure älterer Type zuliessen. Diesen Wunsch der Technik hat die Elektrizitätsgesellschaft Haas & Stahl in Aue (Sachsen) mit dem neuen Elektrolyseur erfüllt und zwar in viererlei Hinsicht:

1. Im Gegensatz zu den bisherigen Apparaten, welche 3–4 grammige Laugen lieferten, produziert der neue Elektrolyseur nach Belieben Bleichlaugen bis zu 20 und mehr Gramm aktiven Chlors pro Liter.
2. Die Salzausnutzung ist mehr als doppelt so gross, wie bisher.
3. Der Kraftbedarf ist im Verhaltnis zur Chlorproduktion geringer und
4. Das elektrolytisch erzeugte Chlor ist um mehr als die Halfte billiger geworden, und heute wesentlich billiger als Chlorkalk.

Als Schaltungsweise wurde von Anfang an, auch bei den älteren Apparaten, die des leichteren Verständnisses halber hier in Kürze beschrieben seien, das System der doppelpoligen Elektroden gewahlt, weil dasselbe die grosse Annehmlichkeit bietet, dass man am ganzen Apparat nur zwei Kontakte in Ordnung zu halten hat. Diese Schaltungsweise hat sich bewährt. Die Elektroden des Apparates bestehen aus einer kohleähnlichen präparierten Masse und zwar werden die Endelektroden von zwei dicken, vertikal eingesetzten Platten gebildet, die Zwischenelektroden von ca. 1 cm dicken Platten, die quer in die Vertikalnuten des Apparates

eingeschoben werden. Konstruktiv steht nichts im Wege, auch Platinelektroden einzubauen. Die Zwischenelektroden füllen nicht die ganze Höhe des Apparates aus, sondern jede Plattengruppe ruht auf einem nicht leitenden Steg und wird von einem ebensolchen über das Flüssigkeitsniveau hinaus verlängert. Diese Anordnung hat einen doppelten Zweck: einmal wird am Boden jeder Kammer ein toter Raum gebildet, in welchem sich Schlamm und sonstige Unreinlichkeiten des denaturierten Salzes ohne Schaden für den Elektrolyseur bis zur nächsten Reinigung ansammeln können, dann aber werden die Elektroden auch völlig unter dem Flüssigkeitsspiegel gehalten, sodass selbst diejenigen Chlorblasen, welche sich am obersten Teil der Elektroden entwickeln, erst noch einen Weg durch die Flüssigkeit zurücklegen müssen, ehe sie in die Luft entweichen können, sodass sie von der Flüssigkeit völlig absorbiert werden; hierdurch arbeitet der Apparat ganz geruchlos, ohne die Umgebung durch Chlorgase zu belästigen. Die als Elektrolyt benutzte Kochsalzlösung wird in einer Stärke von 4—6 Grad Bé. in die erste Kammer eingeführt und durchläuft sämtliche Kammern im vertikalen Schlangenweg, indem sie das eine Mal unter einer Zwischenwand, das andere Mal über dieselbe in die nächste Kammer tritt. Aus der letzten Kammer läuft sie als fertige Bleichlauge in ein Sammelgefäss, wo sie dem Salz entstammende kleine Unreinlichkeiten absetzt, um dann ihrer weiteren Verwendung zugeführt zu werden. Am Einlauf und Auslauf des Elektrolyseurs befindet sich je ein Thermometer zur Beurteilung des Gehaltes der erzielten Bleichlauge. Während die Lauge den Apparat durchfliesst, wird sie nämlich nicht nur chemisch verändert, sondern auch erwärmt; erfahrungsgemäss entspricht einem gewissen Hypochloritgehalt, welchen die Salzlösung während des Durchlaufs erworben hat, eine bestimmte Temperaturzunahme, sodass man den richtigen Laugendurchfluss einfach nach der Differenz der beiden Thermometerstände einstellen und regulieren kann. Die nachstehende Figur zeigt den Apparat in der Ansicht (Fig. 152).

Wie man bemerkt, ist er drehbar in einem eisernen Gestell gelagert; macht sich eine Reinigung von angesammeltem Schlamm nötig, so dreht man den Apparat mittels des auf der rechten Seite der Abbildung sichtbaren Hebels nach Zurückziehen des Vorsteckers aus seiner vertikalen Lage um reichlich 90°, spült mit einem Wasserstrahl die einzelnen Kammern aus, dreht ihn wieder



Fig. 152. Ansicht des Apparates.

zurück und die Arbeit kann von neuem beginnen. Diese bequeme Reinigung ohne irgend welches Auseinandernehmen des Apparates hat sich sehr gut bewährt. — Sind Elektroden schadhaft geworden, so wird die betreffende Elektroden-Wand herausgezogen, die neuen Elektroden eingeschoben und der Apparat ist wieder betriebsfertig. Da die präparierten Elektroden eine lange Lebensdauer haben (ca. $1^1/_2$ Jahre), so kommt das Auswechseln nicht oft vor, es bildet auch weder eine nennenswerte Betriebsstörung, noch grössere Unkosten.

Der beschriebene Apparat wird meist für 65, 110, 120, 220 und 240 Volt ausgeführt, weil der Anschluss vielfach an vorhandene Lichtmaschinen erfolgt. Es ist der reine Zufall, dass der erste Apparat für eine Lauge von 3 Gramm bleichenden Chlors pro Liter verlangt wurde und dass das für diese Leistung ausgearbeitete Modell rasch Anklang fand. Stärkere Laugen kamen damals (1897) nicht in Frage, die dreigrammige Lauge wurde meist noch stark verdünnt, z. T. bis herab auf 0,1 Gramm. Allmählich aber stellte man höhere Anforderungen, es wurden neue Bleichprozesse ausgearbeitet, neue Stoffe sollten gebleicht werden, die wesentlich schwieriger zu behandeln sind, als Baumwolle, kurz, der Chlorgehalt der Bleichlaugen sollte auf 5—8, ja sogar 10 Gramm erhöht werden. Der nächstliegende

Gedanke, die Lauge langsamer durch den Apparat fliessen zu lassen, erwies sich als undurchführbar, da sich hierbei infolge der grösseren Erwärmung der Lauge statt Hypochlorit zum Teil auch Chlorat bildete, welches für Bleichzwecke unwirksam ist; es mussten also Einrichtungen getroffen werden, welche die Steigerung der Temperatur des Elektrolyten während der Elektrolyse nur auf eine bestimmte nützliche Höhe zuliessen. Andere Konstrukteure benutzen, um diesen Zweck zu erreichen, Centrifugalpumpen, welche die Laugen aus einem gekühlten Vorrats-Gefäss so oft durch den Apparat treiben, bis die gewünschte Chlorstärke erreicht ist.

Bei den vorliegenden Apparaten kommt ein ganz anderes Prinzip zur Anwendung, um stetig gekühlte Lauge zuzuführen, ohne irgend welche äussere mechanische Kraft. Es wird der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff benutzt, um völlig automatisch, ohne Regulierung, ohne Wartung, ohne alle Kosten die beständig gekühlte Lauge durch den Elektrolyseur zu führen. Die beistehende Abbildung 153 zeigt die Ausführungsform des neuen Elektrolyseurs für starke Laugen. Die Anordnung (D. R. Patent 114739) ist im Prinzip folgende:

Der eigentliche kastenförmige Elektrolyseur, welcher im Aufbau der Elektroden

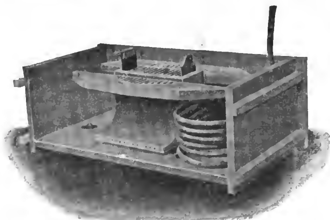


Fig. 153. Neuer Elektrolyseur für starke Laugen.

ganz dem früher beschriebenen entspricht, ist völlig in das Vorratsgefäss für die Lauge eingebaut. Die einzelnen Kammern sind gegeneinander abgeschlossen, haben aber am Boden eine Oeffnung, durch welche der Inhalt jeder Kammer mit der Füllung des äusseren Vorratsbehälters kommuniziert. In der Nähe des oberen Randes hat ausserdem jede Kammer ein Ueberlaufrohr, welches ebenfalls in den Laugenbehälter mündet. Der letztere wird soweit mit Salzlauge gefüllt, bis diese innerhalb und ausserhalb des Elektrolyseurs die Ueberlaufrohre erreicht. Stellt man jetzt den Strom an, so steigt unter heftigem Aufschäumen die Flüssigkeit in den Kammern und läuft durch die Rohre konstant über, unter gleichzeitigem Nachsaugen frischer Lauge durch die Bodenöffnung. Der Vorratsbehälter und die Kammern bilden ein System kommunizierender Gefässe, wobei sich in ersterem eine massive Laugensäule bildet, während die letzteren ein Gemisch von Lauge und Wasserstoffblasen enthalten. Da dieses natürlich spezifisch leichter ist, so will sich zur Erzielung des Gleichgewichtes in den Kammern eine höhere Säule einstellen, die sich aber infolge der Ueberlaufrohre nicht halten kann. Solange sich also Wasserstoff entwickelt, herrscht nie hydrostatisches Gleichgewicht, sondern die Lauge wird sehr lebhaft durch die Kammern des Elektrolyseurs hindurchgetrieben; an den mitgerissenen feinen Wasserstoffbläschen erkennt man auf weite Strecken die lebhafte Laugenbewegung und -Mischung im Vorratsgefäss, welche noch dadurch unterstützt wird, dass der Auslauf an Orte dirigiert wird, welche vom Einlauf möglichst abgelegen sind. Thatsächlich herrschen während der ganzen Arbeitsdauer an den verschiedenen Stellen des Behälters nur geringe Verschiedenheiten im Chlorgehalt, ein Be-

weis für die vorzügliche Wirksamkeit der Anordnung. — Im Laugenbehälter liegt ferner noch eine Kühlschlange, welche die Temperatur der Lauge unter 24 Grad Celsius hält. Da das Kühlwasser völlig rein, also für jede Verwendung benutzbar bleibt und alle Be-

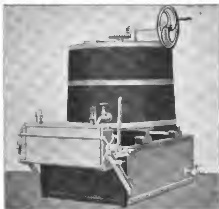


Fig. 154. Anlage komplett für Dampfwäscherei und Neubleichen kleinsten Umfanges.

triebe, welche Bleichapparate brauchen, auch einen grösseren Wasserkonsum haben, so reduzieren sich die Kosten für die Kühlung auf den Anschaffungswert der Bleischlange.

Diese Elektrolyseure können den verschiedenen Anforderungen an Salz- und Kraftverbrauch leicht angepasst werden. Für Länder mit hohen Salzpreisen wird bei der Konstruktion der Apparate auf möglichste Ausnutzung des Salzes Rücksicht genommen, bei billigem Salz dagegen wird der Kraftverbrauch erniedrigt. In beiden Fällen lässt sich die Leistung des Apparates so normieren, dass ein wirtschaftlicher Chlorpreis erzielt wird. Berücksichtigt man, dass die Apparate anderer Konstrukteure kraftraubende Pumpen und Kühl-Maschinen brauchen, deren Betriebsspesen jedoch in der Kostenberechnung meist nicht figurieren, so dürfte der Preis des mit diesen Apparaten erzeugten Chlors sehr hoch werden. Allgemein gültige Zahlen für die Kosten von 1 Kilo bleichenden Chlors lassen sich schwer angeben, weil die Preise für Salz und Kraft überall verschieden sind. An dem einen Ort wird man billiger arbeiten, wenn man das Salz schont und mehr Kraft opfert, am anderen ist wieder die Kraft das wertvollere und der Salzkonsum kommt weniger in Frage.

Mit den ersten Exemplaren der neuen Apparate wurde in zehnstündigem Betrieb bei durchschnittlich 68 Amp. Stromverbrauch 8,4 kg Chlor erzielt in Form einer Lauge von 10,6 g Gehalt pro Liter, dabei belief sich der Kraftbedarf pro Kilogramm Chlor bei einer Konzentration von 3,0 g auf 5,4 PS-St, bei der Endkonzentration von 10,6 g auf 12,3 PS-St. (Bekanntlich wird die Hypochloritbildung bei steigendem Gehalt immer ungünstiger, weil die durch Reduktion, Wasserzersetzung und Chloratbildung bedingten Verluste immer grösser werden. Dieselbe Menge Chlor muss sich naturgemäss bei einer Konzentration von 3 g pro Liter im Kraftbedarf billiger stellen, als bei 6 g, und hier wieder noch nicht so teuer, als bei 10 g oder noch höheren Stärken.)

Die Ergebnisse schnellten ganz bedeutend in die Höhe, als es gelang, einen Fehler aufzufinden, welcher sich vorher immer der Wahrnehmung entzogen hatte. Die nachfolgende Tabelle I giebt über die Verhältnisse bei einem versandtfähigen Apparat Aufschluss.

Tabelle I. Konstanten des Apparates: 28 Kammern, 60 A., 115 V.
Lauge: 840 Liter Kochsalzlösung von 15° Bé.

Stunden	°C.	A.	V.	PS-St.	Bleich. Chlor g pro Liter	Bleich. Chlor Gesamtmenge kg	Stromausbeute °/₀	PS-St. pro 1 kg *Cl.*
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	**4,48**
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	**5,07**
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	**5,90**
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	**6,26**
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	**6,60**
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	**6,64**
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	**7,25**
8	23	61	117	78,1	12,30	10,32	56,7	**7,56**
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	**7,82**
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	**8,11**

Um den Einfluss der Salzkonzentration zu zeigen, seien noch die Resultate mitgeteilt, welche mit einem anderen Apparat der gleichen Type erzielt wurden: a) mit Lauge von 10°Bé., b) mit Lauge von 15°Bé., in beiden Fällen nach zehnstündiger Betriebsdauer.

Tabelle II.

	A.	V.	PS-St.	Bleich. Chlor g pro Liter	Bleich. Chlor Gesamtmenge kg	Stromausbeute °/₀	PS-St. pro 1 kg *Cl.*
a)	40	110	60	8,97	6,73	44,7	**8,9**
b)	50	110	75	14,3	10,73	57,3	**7,0**

Wie man sieht, hat der Apparat mit der stärkeren Salzlauge infolge des verminderten inneren Widerstandes mehr Strom verbraucht, dafür aber in höherem Verhältnis Chlor produziert. Der Kraftverbrauch steigerte sich im Verhältnis 100 : 125, die Chlorproduktion aber wie 100 : 160! Wo der Salzpreis nicht geradezu abnorm hoch ist, wird man viel vorteilhafter arbeiten, wenn man mit stärkerer Salzlauge eine hohe Hypochloritkonzentration erzielt und die Lauge hinterher auf den gewünschten Gehalt verdünnt.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*, (Fortsetzung.)
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

Kiliani'scher Ofen.

Derselbe ist für die Elektrometallurgie des Aluminiums bestimmt.

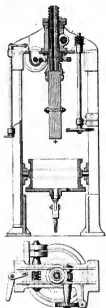


Fig. 155. Ofen Kiliai (1889).

Dieser Apparat ist im Jahre 1889 auf das Héroult'sche Verfahren angewandt worden und stellt eine Anordnung dar (Fig. 155), die der Anode eine pendelartige oszillierende oder kreisförmige Bewegung zu erteilen gestattet, um die Bildung von festen Krusten an der Oberfläche des Bades zu vermeiden; durch diese Krusten wird die Schmelzung nämlich erschwert.

Hall'scher Ofen.

Hall ist der erste, dem die Darstellung von reinem Aluminium durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze gelungen ist; in den Vereinigten Staaten ist sein Verfahren noch das einzige angewandte.

Zu diesem Zwecke hat Hall eine gewisse Zahl von Oefen konstruiert, die sich unter drei Haupttypen zusammenfassen lassen.

Die Fig. 156 und 157 stellen die erste dieser Grundformen dar. Die Elektroden *CD* sind aus Kohle; das Gefäss *AA*, das den Elektrolyten enthält, ist aus Thon oder Stahl; dasselbe ist im Inneren mit einer Kohlenschicht ausgekleidet, die es gegen die Korrosivwirkung der geschmolzenen Salze schützt. Die Fig. 158 und 159 stellen zwei andere Formen des Hall'schen Ofens dar, mit und ohne Scheidewand.

Hall hat auch noch Ofenformen geschaffen (Fig. 160 und 161), bei denen das Gefäss selbst eine Elektrode darstellt.

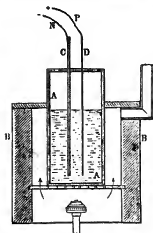


Fig. 156. Ofen Hall, 1. Type, Vertikalschnitt.

Diese Apparate sind alle zum Erhitzen eingerichtet; augenblicklich benutzen die die Patente Hall's verwertenden Werke einen Ofen, der die zum Erhalten der Elektrolyte in flüssigem Zustande erforderliche Wärme ausschliesslich dem Strom entlehnt.

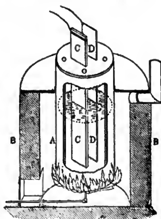


Fig. 157. Ofen Hall, 1. Type, Ansicht.

Fig. 162 giebt einen vertikalen Längsschnitt eines derartigen Ofens an; seine verschiedenen zugehörigen Teile sind folgende: *S*, ein Eisenblechmantel, *N*, der negative Leiter, *L*, eine Verkleidung aus Retortenkohle, die Anode; *P*, der positive Leiter; *A*, eine Schraubenklammer; *D*, ein Kupfer-

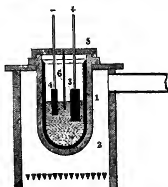


Fig. 158. Ofen Hall, 2. Type, mit Scheidewand.

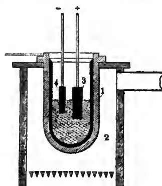


Fig. 159. Ofen Hall, 2. Type, ohne Scheidewand.

stab; *C*, die Anoden; *F*, der Elektrolyt, *E*, eine Schicht aus Retortenkohlenstaub.

Zu Anfang der Anwendungen dieses Ofens hat dieser keine Ausflussöffnung und

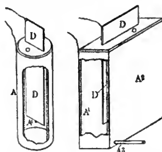


Fig. 160 und 161. Ofen Hall, 4. Type, Gefäss als Elektrode.

wurde das Metall vom Boden der Wanne vermittelst einer Tasche aus Gusseisen herausgenommen.

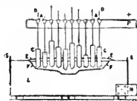


Fig. 162. Ofen Hall.

Gegenwärtig soll das Metall, wie bei den Kathodenöfen, die in der Aluminiumindustrie Verwendung finden, durch eine Ausflussöffnung aus dem Ofen entnommen werden.

Gooch'scher Ofen[17].

Bis jetzt war der benutzte Elektrolyt eine Mischung von Alkali-, Erdalkali- und Aluminiumfluoriden und Choriden, die Thonerde in Lösung oder in Suspension enthielten.

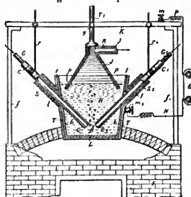


Fig. 163. Ofen Gooch.

Fig. 163 zeigt den zu diesem Zwecke verwandten Apparat.

T ist eine Eisenwanne, deren Boden und Wände bis zur Höhe der Anoden mit einer Kohlenschicht bekleidet sind.

Die Wände oberhalb der Anoden und die Röhren *SS'*, durch die die Anoden *CC'* hindurchgehen, sind mit einer Schicht Thonerde bedeckt, die die Anoden von der als Kathode dienenden Wanne isoliert.

Die Anoden sind hohl und mit Röhren *GG* versehen, die zum Einführen von Schwefelkohlenstoff dienen. Diese Verbindung hat den Zweck, die in dem aus einer Mischung von Aluminiumfluorid und Natriumchlorid bestehenden Elektrolyten suspendierte Thonerde in Aluminiumsulfid zu verwandeln. Dieses wird nach und nach elektrolysiert, und das Metall sammelt sich auf dem Boden der Wanne an.

Borchers'scher Ofen.

Neben einem für die Elektrometallurgie des Aluminiums zu benutzenden Ofentypus, der schon beschrieben worden ist, hat Borchers einen für die Elektrometallurgie des Zinks bestimmten Apparat konstruiert.

Als Elektrolyt kommt das geschmolzene Chlorid dieses Metalls zur Verwendung; dasselbe fängt bei einer unterhalb der Schmelztemperaturen von Blei und Zink liegenden

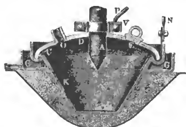


Fig. 164. Ofen Borchers.

Temperatur zu schmelzen an; das den Elektrolyten enthaltende Gefäss ist eine Bleiwanne, die in einem mit Sand gefüllten Eisengefass steht und als Kathode dient (Fig. 164). Die Anoden bestehen aus komprimierter Kohle. Das Bad wird durch die Wärme des dasselbe durchfliessenden Stromes in geschmolzenem Zustande erhalten; es sind dies mindestens 10 Amp. pro Quadratcentimeter.

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Ueber die elektromotorischen Kräfte der Neutralisation. — H. Danneel. (Moniteur Scientifique-Quesneville, Vierte Folge, 1903. 17. I. S. 305—308.)

Verfasser weist darauf hin, dass das von Berthelot kürzlich aufgestellte Gesetz nichts als eine Folge des schon vor 15 Jahren von Nernst gefundenen Gesetzes über die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationszellen darstellt. Zunächst hat Berthelot den Fehler begangen, bei seinen Messungen Elektroden zu benutzen, die

[17]) Engl. Patent, No. 16555, 15. Aug. 1899.

während der Messung Veränderungen erfahren mussten. Platin absorbiert nämlich an der Luft so viel Sauerstoff, als dessen Partialdruck entspricht, und eine Platinelektrode verhält sich daher wie eine Sauerstoffelektrode, d. h. sie kann Sauerstoff absorbieren, wenn sie Anode ist, und als Kathode solchen verlieren. Wenn man daher wohl definierte Zellen konstruieren will, muss man dafür sorgen, dass der Sauerstoffgehalt der Elektroden konstant bleibt, was nur dann möglich ist, wenn man eine Elektrode aus platiniertem Platin, d. h. mit Platinschwarz überzogen, benutzt und dieselbe mit einem Luft- oder Sauerstoffstrome wäscht. Wenn man also aus Versuchen theoretische Schlussfolgerungen ziehen will, so darf man nur eine derartige umkehrbare Elektrode benutzen.

Dies ist, wie Verfasser an der Hand des Massenwirkungsgesetzes nachweist, die einzige zu erfüllende Bedingung; im übrigen ist es gleichgiltig, ob die Messungen mit zwei Wasserstoff- oder zwei Sauerstoffelektroden angestellt werden.

Nachdem Verfasser gezeigt hat, in welcher einfachen Weise sich aus dem obenerwähnten Nernst'schen Gesetz das angeblich neue Berthelot'sche Gesetz ableiten lässt, zeigt er, in welcher Weise die von Berthelot gemessenen Elemente sich hätten berechnen lassen. Wenn Berthelot dies gethan hätte, so würde er, wie Verf. glaubt, sich davon überzeugt haben, dass ein grosser Teil seiner Messungen falsch ist. (Man vergl. auch das folgende Referat.)

A. G.

Das Berthelot'sche Gesetz der elektromotorischen Kräfte von galvanischen Batterien. Von C. J. Reed. (Vor der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 17.—19. Sept. vorgetragen; Elektrochemical Industry 1903. Bd. 1. No. 14, p. 492—493.

Verfasser bespricht ein kürzlich von Berthelot ausgesprochenes Gesetz, welches folgendermassen lautet: Wenn eine Base auf eine Säure einwirkt, so ist die elektromotorische Kraft die Summe der durch die Reaktion des entsprechenden Salzes einmal auf die Säure und dann auf die Base entwickelten elektromotorischen Kräfte. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die reagierenden Lösungen verdünnt, in aequivalenten Mengen vorhanden sind und keine Abscheidung von gasförmigen oder unlöslichen Produkten hervorrufen, ausserdem keine allmähliche Veränderung ihrer inneren Konstitution, abgesehen von Neutralisierung, erfahren.

Der Verfasser erörtert im einzelnen die von Berthelot angeführten experimentellen Belege und thut dar, dass sie zum Beweise des Gesetzes durchaus ungenügend sind. Sodann weist er darauf hin, dass überhaupt keinerlei experimentelle Beweise für das Vorhandensein einer elektromotorischen Kraft an der Verbindungsstelle zweier Elektrolyte existieren. Alle Versuche würden mit Hülfe von Elektroden ausgeführt, und daher liesse sich die elektromotorische Kraft an der Verbindungsstelle von Elektrode und Elektrolyt aus der gemessenen gesamten elektromotorischen Kraft nicht eliminieren. Er betrachtet die von Berthelot benützten Zellen als Konzentrationszellen.

H. G.

Schmelzen von Kupfererzen im elektrischen Ofen. (Ztschr. f. Elt. Wien 1903. 42. 596.)

Die Regierung von Chile entsandte dieses Jahr den Ingenieur Ch. Vattier zum Studium der neueren elektrometallurgischen Verfahren nach Frankreich, wo bekanntlich schon eine ganze Reihe elektrothermischer Fabriken bestehen. Vattier machte einige industrielle Versuche in den Fabriken von Héroult, Keller & Leleux u. a. m., insbesondere mit Kupfererzen chilenischer Provenienz. Ueber diese Versuche wurde der Société des Ingénieurs civiles berichtet, deren Bulletin die folgenden Mitteilungen entnommen sind. Die ersten Versuche wurden bei Héroult in La Praz mit Kohlenelektroden gemacht. Der Strom betrug 3500 bis 4000 A bei 110 V und wurden in 24 Stunden 18 t Kupfererz von 7% Gehalt geschmolzen. Der Kupfergehalt der Schmelze betrug 43—45%, während in den Schlacken nur 0.1—0.2% verblieben. Die neueren Versuche wurden bei Keller & Leleux in Kerousse (Bretagne) und die letzten in der grossen Fabrik derselben Firma in Livet (Grenoble) gemacht. Die letzten Versuche fanden im April 1903 vor einer grossen Kommission englischer und französischer Metallurgen statt. Die Ergebnisse waren nach dem beiliegenden Versuchsprotokoll folgende: In 8 Stunden wurde eine Charge von 8000 kg chilenischer Kupfererze von 5 bis 7% Gehalt geschmolzen. Die verbrauchte Leistung betrug 300 KW bei einem cos φ von 0.9 (?). Der Elektrodenverbrauch betrug 6—7 kg per Tonne Erz. Der Regulus hatte einen Gehalt von 43%, die Schlacken einen solchen von 0.1%. Es handelt sich bei diesen Versuchen nur um den Ersatz der Steinkohle bei der Erzeugung des Rohsteins durch elektrische Energie, oder wie man heute in Frankreich zu sagen pflegt, der schwarzen Kohle durch weisse Kohle. Die erblasenen Rohsteine müssen dann derselben Behandlung unterworfen werden, wie die nach dem gewöhnlichen Verfahren erzeugten. Der erste Ofen bildet eine Art Schmelztiegel aus feuerfestem Mauerwerk von den Dimensionen $1800 \times 900 \times 900$ mm, und unter diesem befindet sich der »Vorwärmer«, dessen Dimensionen $1200 \times 600 \times 600$ mm sind. Der Zweck des ersten Ofens ist die Trennung der Molekel, während der zweite Regulus und Schlacke trennen soll. In den oberen Ofen tauchen prismatische Kohlenelektroden von 900 cm² Querschnitt, bei 1700 mm Länge. Der Vorwärmer wird von zwei »Nachheizern« von 625 cm² Querschnitt erwärmt. Der Vortrag von Vattier enthält erschöpfende Angaben über Konstruktion der Oefen, Verlauf der Versuche und Versuchseinrichtungen. Interessant sind die Vergleiche mit den gewöhnlichen metallurgischen Verfahren.

Es sind dabei die Verhältnisse der chilenischen Bergwerke zu Grunde gelegt, welche für die Tonne Koks 100 Frcs. bezahlen, während Wasserkräfte reichlich vorhanden sind. In den heutigen Koksöfen braucht man für 1 t Kupfer 3200 kg Koks, d. h. 320 Frcs. Im elekrischen Ofen erfordert das Schmelzen von 16 t Erzen, aus welchen man 1 t Kupfer gewinnt (die Erze enthalten 7⁵/₈ Cu), eine Arbeit von 1.25 KW-Jahr. Der Preis des KW-Jahrs kann zu 30 Frcs. geschätzt werden, so dass der Energieverbrauch 38 Frcs. erfordert. Der Elektrodenverbrauch beträgt 75 kg, welche ca. 45 Frcs. kosten, so dass sich die totalen Kosten bei elektrischer Schmelze auf 83 Frcs. stellen. Vattier zählt noch eine Reihe weiterer Vorteile auf, die dem elektrischen Verfahren gegenüber dem Schachtofen-Verfahren eigen sind.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden, zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. — Anson Gardner Betts in Lansingburgh, V. St. A. — D. R. P. No. 134 861.

Ein über dem Elektrolysierbehälter hin- und herfahrbarer Wagen trägt zwei abwechselnd arbeitende Motoren, von welchen der eine den Wagen selbstthätig von einer Kathode zur anderen schrittweise hin- und zurückbewegt, und der andere, während der Wagen bei jeder Kathode stillsteht, eine ebenfalls am Wagen befindliche Hebevorrichtung in Thätigkeit setzt, welche die Kathoden den Presswalzen zuführt.

Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. — Dr. Ludwig Mond in London. — D. R. P. No. 134 862.

Das Verdichten des Zinkniederschlags wird bewirkt durch die Verwendung gegenseitig einen Druck auf einander ausübender, walzenförmiger Kathoden. Einer oder mehreren der Kathodenwalzen wird während der Drehung noch eine in Richtung der Achse hin- und hergehende Bewegung erteilt, zu dem Zwecke, neben der Druckwirkung noch eine andauernde schleifende Wirkung auf den Niederschlag auszuüben.

Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. — Dr. F. Mehns in Königslutter. — D. R. P. No. 134 975.

Die Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen, bei welcher die Kohlenelektroden durch Diaphragmen getrennt sind, ist dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen den Kohlenelektroden dicht eingesetzten Diaphragmen unten, die Kohlenelektroden aber oben mit Durchlässen für den Elektrolyten versehen sind und die Elektroden weitere nach oben gerichtete Durchbrechungen haben, durch welche der bei der Elektrolyse frei werdende Wasserstoff, das ausgeschiedene Hydroxyd mitreissend, entweicht. Eventuell sitzen auf den Durchbrechungen der Elektroden Pfeifen, mittelst deren der Wasserstoff nebst dem mitgerissenen Hydroxyl in einen Sammler übergeführt wird.

Thermoelektrisches Pyrometer. — Charles Féry in Paris. — D. R. P. No. 135 064.

Das Instrument gehört zu denjenigen Pyrometern, bei welchen die von dem zu untersuchenden Körper ausgehenden Wärmestrahlen mittelst optischer Hilfsmittel in der heissen Lötstelle eines Thermoelementes konzentriert werden und welche die gesuchte Temperatur an einem Galvanometer ablesen lassen. Es unterscheidet sich von den bekannten dadurch, dass es zum Zwecke der bequemen Handhabung und Einstellung die Form und Einrichtungen eines gewöhnlichen optischen Fernrohres aufweist. O ist das Objektiv, welches mittelst Zahngetriebes P bis in die Stellung O' ausgezogen werden kann, falls der zu untersuchende Körper sehr nahe liegt. o' ist ein gewöhnliches positives Okularglas. D ist eine Blende, welche in unveränderlicher Entfernung von dem Fadenkreuz F angeordnet ist. Dieses besteht aus zwei feinen gekreuzten Drähten von verschiedenem Metall und trägt am Kreuzungspunkt ein angelötetes, mit Russ bedecktes Metallplättchen. Es bildet die heisse Lötstelle, während die kalte auf dem cylindrischen Mantel des Fernrohres liegt. G ist das Galvanometer.

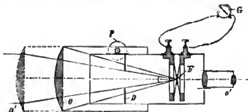


Fig. 165.

Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente aus einzelnen, mit den Flachseiten dicht über einander liegenden, ebenen Metallstreifen. — Lodovic Peyrat in Paris. — D. R. P. No. 136 497.

Zickzack-, wellen- oder mäanderförmige Bleistreifen sind mit ihren Flachseiten derart dicht über einander



Fig. 166.

gelegt, dass die Ausbuchtungen zweier auf einander folgender Streifen zu einander versetzt sind. Hierbei können entweder einzelne Bandstreifen a oder mehrere, durch Einschnitte von grösserer oder geringerer Breite

von einander getrennte und an einem oder an beiden Enden zusammenhängende Streifen *d* benutzt werden.



Fig. 167.

Ferner können die Streifen derart über einander gelegt werden, dass entweder Zwischenräume *c* entstehen oder dass die auf einander folgenden Streifen eng an einander liegen. Durch die gekennzeichnete Anordnung wird eine Elektrode von sehr grosser wirksamer Ober-



Fig. 168.

fläche erhalten, die sowohl als Planté- wie als Faure-Elektrode verwendet werden kann.

ALLGEMEINES.

Für die Zulassung von Diplom-Ingenieuren anderer Hochschulen zur Promotion zum Doktor-Ingenieur an einer der königl. technischen Hochschulen Preussens sind soeben folgende Bedingungen aufgestellt worden. Es werden zur Promotion als Doktoringenieur zugelassen: 1. Bewerber, welche im Sinne der Promotionsordnung für die Erteilung der Würde eines Doktor-Ingenieurs durch die technischen Hochschulen Preussens das Reifezeugnis eines Gymnasiums oder Realgymnasiums oder einer Oberrealschule des Deutschen Reiches besitzen und die Diplomprüfung an einer deutschen technischen Hochschule oder einer deutschen Bergakademie bestanden haben. 2. Bewerber, welche statt eines unter 1. erwähnten Reifezeugnisses das Reifezeugnis einer bayerischen Industrieschule, der sächsischen Gewerbeakademie in Chemnitz oder eines österreichischen Gymnasiums, Realgymnasiums oder einer Oberrealschule besitzen, sofern diese Schulen deutschsprachig sind. 3. Bewerber, welche statt der Diplomprüfung an einer deutschen technischen Hochschule die Regierungsbaumeister-Prüfung bei einer deutschen staatlichen Prüfungskommission oder die zweite Staatsprüfung an einer österreichischen Hochschule mit deutscher Unterrichtssprache oder die Diplomprüfung an der eidgenössischen Polytechnischen Schule in Zürich bestanden haben. 4. Ueber die Zulassung Studierender von anderen als den unter 2. und 3. genannten Lehranstalten entscheidet im Sinne der Promotionsordnung das vorgeordnete Ministerium von Fall zu Fall, auf Grund der Anträge der betreffenden Abteilung, bei welcher sich der Bewerber meldet, und der Berichte von Rektor und Senat. 5. Es wird hierbei angenommen, dass die deutschen technischen Hochschulen und die ausländischen technischen Hochschulen mit deutscher Unterrichtssprache Gegenseitigkeit üben. 6. Studierende von anderen als den unter 2. genannten Industrieschulen und der Gewerbeakademie, insbesondere von höheren Gewerbeschulen, Baugewerksschulen und sonstigen Fachlehranstalten können zur Promotion nicht zugelassen werden. Das Reifezeugnis oder Diplom dieser Schulen kann die unter 1. bis 3. genannten Reifezeugnisse and Diplome nicht ersetzen.

Die Gefahren der in der Praxis benutzten elektrischen Ströme. Bei Gelegenheit des internationalen Kongresses für medizinische Elektrologie und Radiologie zu Bern trug Dr. F. Battelli eine interessante Arbeit vor, die unsere Kenntnis von dem in der Ueberschrift angegebenen Gegenstand bedeutend erweitert; der Vortrag ist in der »Electrical Review« wiedergegeben. Den nachstehend wiedergegebenen Auszug entnehmen wir der Zeitschrift »Braunkohle«. Dr. Battelli bemerkt zunächst, dass der elektrische Strom für das menschliche Leben gleich mit dem Augenblicke seiner ersten Anwendung für technische Zwecke Gefahren gezeitigt habe. Der ausschlaggebende Punkt ist nun hierbei durchaus nicht eine hohe Spannung an und für sich; nur, wenn die Stärke des Stromes zugleich auch bedeutend ist, kann von einer wirklichen Gefahr die Rede sein. Verfasser berichtet weiterhin über die Schlussfolgerungen, zu denen die einzelnen Forscher, die sich mit der Frage beschäftigt haben, gelangt sind. d'Arsonval ist der Ansicht, dass die unmittelbare Todesursache in Asphyxie zu suchen sei, da der elektrische Strom seiner Meinung nach die Nervenzentren paralysiert, und zwar besonders die Atmungszentren, und auf diese Weise ein Stillstehen des Atmungsapparates zu Stande kommt. Tatum, Oliver und Bolam sind hingegen der Ansicht, dass der Tod auf Rechnung einer Paralyse des Herzens zu setzen sei und dass das Nervensystem infolge der Hemmung der Zirkulation zu funktionieren aufhöre. Tatum meint im besonderen, dass das Herz infolge der mechanischen Wirkung einer heftigen Kontraktion zum Stillstehen komme, während Oliver und Bolam nur die Thatsache des Stillstehens konstatieren, ohne der Ursache nachzugehen. Battelli hat nun gemeinschaftlich mit Prévost die Frage weiter untersucht, und nach vielfachen Versuchen ist es ihm geglückt, festzustellen, dass der Widerspruch in den einzelnen Angaben nur scheinbar ist; der Tod kann nämlich je nach den Umständen entweder durch Asphyxie oder durch Stillstand des Herzens eintreten. Die beiden Forscher untersuchten die Wirkungen von Wechsel- und Gleichströmen hoher und niedriger Spannung und stellten fest, dass hochgespannte Ströme unter ganz anderen Bedingungen den Tod zur Folge haben, als dies bei Strömen niedriger Spannung der Fall ist. Erstere (1200 Volt und darüber) führen durch Paralyse der Nervenzentren zum Tode, und zwar ist bei allen Tieren dasselbe zu beobachten: der Tod tritt infolge von Hemmung der Atmung ein, aber das Herz schlägt energisch weiter, bis infolge von Asphyxie seine Bewegung aufhört; ausserdem ist in diesem Falle der Druck in den Arterien infolge der tetanischen Muskelkonzentration des ganzen Körpers erhöht. Bei derartigen Gelegenheiten kommt nun gerade künstliche Atmung mit Vorteil zur Anwendung. Ströme niedriger Spannung (nicht über 120 Volt) führen hingegen durch Paralyse des Herzens den Tod herbei; die Nervenzentren werden nur wenig betroffen, und das Tier atmet nach erfolgtem Ableben noch einige Zeitlang weiter. Das Herz bleibt stehen infolge von unregelmässigen Kontraktionen, welche den Rhythmus seiner Bewegungen zerstören. Battelli und Prévost führten ihre Versuche an verschiedenen Tierarten aus und kamen zu dem Schluss, dass die Wirkung des Stromes je nach der Art, der das Tier angehört, verschieden ist; bei dem Menschen macht sich die Wirkung fast augenblicklich fühlbar und hat permanenten Charakter. Um die Behauptung, dass hochgespannter Strom das Funktionieren des Herzens nicht paralysiert, zu bekräftigen, haben sie mit Erfolg versucht, die Herz-

paralyse, die von niedriggespanntem Strom hervorgerufen worden war, zum Verschwinden zu bringen, was in der Weise erzielt wurde, dass die Tiere mit hochgespanntem Strome und zugleich mit künstlicher Atmung behandelt wurden. Der hochgespannte Strom muss jedoch, wenn die Behandlung sicheren Erfolg haben soll, 15—20 Sekunden nach Aufhören der Thätigkeit des Herzens einsetzen. Die Verfasser fanden auch, dass Gleichstrom in derselben Weise wie Wechselstrom den Tod zur Folge hat, dass aber zur Erzielung gleicher Wirkung die Spannung von Gleichstrom 4- bis 5 mal grösser sein muss als die von Wechselstrom. Batterieströme rufen ungefähr gleiche Wirkungen hervor. Die Frequenz des Wechselstromes hat erheblichen Einfluss auf die Minimalspannung, die tödliche Wirkung ausübt. Die gefährlichsten Frequenzen sind die zwischen 30 und 150 Perioden liegenden, d. h. gerade diejenigen, die in der Technik am meisten Anwendung finden; oberhalb von 30 Perioden steigt die gefährliche Minimalspannung ganz langsam, während sie oberhalb von 150 Perioden schnell ansteigt. So kann ein Strom von 150 Perioden bei 15 Volt einen Hund töten, während bei der Frequenz von 1700 eine Spannung von 400 Volt erforderlich ist. Die Nervenzentren werden wenig in Mitleidenschaft gezogen, wenn der sie durchströmende Strom eine geringe Dichte besitzt. Ferner hat der Widerstand des vom Strom bei seinem Durchgang durch den Körper eingehaltenen Weges grosse Bedeutung; der gefährlichste Weg ist derjenige, der von einer Hand zur anderen geht, weil er den geringsten Widerstand bietet und durch das Herz hindurchführt; aus diesem Grunde ist es gut, beim Berühren von Leitungen nur eine Hand heranzubringen, da der Widerstand von einer Hand nach den Füssen sehr bedeutend ist und auch noch durch den des Schuhwerks erhöht wird. Die Verfasser schliessen ihren Bericht damit, dass sie Vorschriften für Hilfeleistungen im Falle von Unglücksfällen angeben. Wenn der Verunglückte sich noch in Berührung mit der Leitung befindet und es nicht möglich ist, den Strom zu unterbrechen, und man auch den Betreffenden nicht durch Anfassen mit einem isolierten Gegenstand von der Leitung entfernen kann, so thut man am besten daran, dass man ihn mit dem Fusse entfernt; in diesem Falle ist der dem Strom gebotene Widerstand sehr erheblich und ist weiteres Unglück ausgeschlossen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Walker, James, Professor der Chemie am University College Dundee. **Elementare Anorganische Chemie.** Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von Margarethe Egehrecht und Emil Bose, Privatdozent an der Universität Göttingen. Mit 42 in den Text gedruckten Abbildungen. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. 1903. Preis geh. M. 4,50, geb. M. 5,—.

Das vorliegende Werk bezweckt in erster Linie, dem jungen Studierenden einen bequemen Ueberblick über die anorganische Chemie zu bieten und ihn in dieselbe einzuführen. Damit ist die Anordnung und Behandlung des Stoffes genügend charakterisiert, und es sei nur noch hinzugefügt, dass sich das Werk eben infolge dieser Anordnung insbesondere auch vorzüglich als Repititorium für Studierende eignet. Die Tendenz der Darstellung geht dahin, den Schüler einen Teil der Thatsachen selbst finden zu lassen und dadurch die Beobachtungsgabe und das Denkvermögen zu üben.

Grünwald, F., Ingenieur. **Die Herstellung der Akkumulatoren.** Ein Leitfaden mit 91 in den Text gedruckten Abbildungen. Dritte Auflage. Halle a. S., Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1903. Preis M. 3,—.

Das mit Recht in der Technik vorzüglich eingeführte Buch liegt nunmehr in der dritten Auflage vor, gewiss der beste Beweis für seine Brauchbarkeit. In der That enthält dasselbe alles, was der Akkumulatorentechniker, für den es ja in erster Linie berechnet ist, zu wissen nötig hat. So ist zunächst die Theorie auf das Nötigste beschränkt, und das möchten wir, gegenüber den in letzter Zeit sich immer mehr breit machenden Bestrebungen theoretischer Betrachtungen, auch bei rein technischen Werken in den Vordergrund zu stellen als ganz besonders rühmend hervorheben. Nicht minder rühmenswert ist die vom Verfasser vorgenommene kritische Sichtung des Materials, die wahrlich kein leichtes Stück Arbeit ist. Aus all der Unmasse von Patenten und Beschreibungen und Verfahren sind durchweg nur solche ausgewählt, die sich bewährt haben oder deren Wert aus ihnen selbst hervorgeht. Es sei noch bemerkt, dass auch die Ausstattung eine vorzügliche ist und dass zahlreiche Illustrationen, die sich auf alle Zweige des Gebietes erstrecken, das Verständnis wesentlich erleichtern, so dass hier ein Buch vorliegt, das mit gutem Gewissen empfohlen werden kann.

Müller, Dr. Arthur, Assistent an der K. K. technischen Hochschule in Wien. **Die Theorie der Kolloide.** Uebersicht über die Forschungen, betreffend die Natur des Kolloidalzustandes. Leipzig und Wien, Franz Deuticke. 1903. Preis M. 2,—.

Das aktuelle Werkchen enthält eine sehr vollständige Zusammenstellung über die Theorie der Kolloide, aus der wir besonders die vollständige Liste der Litteraturangaben hervorheben wollen, die jeden, der sich eingehend mit dem Gegenstand zu beschäftigen beabsichtigt, das Auffinden der Originallitteratur sehr erleichtert.

GESCHÄFTLICHES.

Der Preis des Aluminiums hat seit 1855, dem Jahre, da es zum ersten Male fabrikmässig hergestellt wurde, ganz gewaltige Rückgänge erfahren. Wie wir den statistischen Zusammenstellungen, die alljährlich von der »Metallgesellschaft« und der »Metallurgischen Gesellschaft« in Frankfurt a. M. herausgegeben werden, entnehmen, betrug der ungefähre Preis eines Kilo Aluminiums im Jahre 1855 1000 Mark. Schon im Jahre 1856 stellte sich der Preis nur noch auf 300 Mark, von 1857 bis 1886 hielt sich der Preis fortgesetzt auf etwa 100 Mark. Er sank dann weiter bis 1888 auf 57,50 Mark. Vom Jahre 1890 ab, wo die Wasserkraft des Rheinfalls für die Erzeugung von Aluminium in grösseren Mengen ausgenützt wurde, ging der Preis dann vollends rapide zurück: in dem Zeitraum von Februar 1890 bis November 1891 sank er von 27,60

auf 5 Mark. Von da an ging der Preis langsamer, aber doch stetig zurück, bis er im Jahre 1901 auf seinem Tiefpunkt, nämlich 2 Mark pro Kilogramm angelangt war.

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M. In der Generalversammlung wurden die Anträge der Verwaltung nach einer längeren Diskussion genehmigt, insbesondere die mit 371698 M. (i. V. 2493871 M.) Verlust abschliessende Bilanz. Wie bekannt, wird der Fehlbetrag aus dem bei der Fusion mit der Deutschen Gesellschaft für elektrische Unternehmungen verbliebenen Buchgewinn gedeckt. Interessieren dürfte noch, dass aus der Versammlung heraus die Mitteilung gemacht wurde, dass einheimische russische Elektrizitätsunternehmungen an die Regierung das Verlangen gestellt haben, dass neue Auslandsniederlassungen nicht mehr zugelassen und die alten, bereits ansässigen bei Vergebung öffentlicher Bauten boykottiert werden sollen. Es wird befürchtet, dass die Regierung auf den Vorschlag eingeht, wenn er genügend Unterstützung findet.

Die Firma **Umbreit & Matthes**, Elektrotechnische Fabrik, Leipzig-Plagwitz, Ziegelstrasse 19, hat eine neue Verwendung ihrer bekannten Cupron-Elemente auf den Markt gebracht, indem sie mittelst derselben einen kleinen Elektromotor in Bewegung setzt, der wiederum seinerseits einen Zimmerspringbrunnen bethätigt. Dieser Springbrunnen, der aus einem Aquarium in die Höhe springt, ist in jeder Hinsicht eine Zimmerzierde. Der Wasserzufluss und -Abfluss regelt sich selbstthätig, und es ist nur von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser zu ersetzen. Der Brunnen ergiebt mit Cupron-Elemente No. 1, ca. 70 Stunden, No. 2 ca. 140 Stunden Betriebszeit bei ca. $^3/_4$ Pfg. Unterhaltungskosten pro Betriebsstunde. Prospekt sendet die Firma auf Verlangen Interessenten gerne zu.

Wilhelm Erny, Akkumulatorenfabrik, Halle a. S. Die Firma teilt uns mit, dass sie Akkumulatoren nach eigenem, zum Patent angemeldetem Verfahren, insbesondere »kleinste wiederladbare Akkumulatoren-Batteriechen« für elektrische Taschenlampen als Spezialität baut.

„Rapid" Akkumulatoren- und Motorenwerke G. m. b. H., Berlin. Das Stammkapital beträgt jetzt 200000 Mk. Der Kaufmann Gustav Hülsberg in Königs-Wusterhausen ist zum Geschäftsführer bestellt.

Akkumulatoren-Werke E. Schulz, Witten. Herrn Dr. Hermann Beckmann und dem Kaufmann Herrn Otto Weberling ist Gesamtprokura erteilt worden.

Eingegangene Preislisten:

Ruhmer's Physikalisches Laboratorium, Berlin SW. 48, Friedrichstrasse 248. Liste über Selenzellen und Apparate.

Nachtigall & Jacoby, Armaturen-Fabrik, Leipzig N. Liste über Armaturen aller Art.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 g. V. 4780. Vorrichtung zur Verwahrung der Luft in Vakuumröhren, mittels Hülfskathode und gasabgehender Hülfsantikathode. Voltohm, Elektrizitätsgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a/M.-Sachsenhausen.

Kl. 21b. G. 17044. Verfahren zur Herstellung versandfähiger, in Bleischwammplatten umgewandelter und daraus durch Formation wiederzuerhaltender positiver Polelektroden. Richard Goetse, Berlin.

Kl. 21h. F. 15880. Elektrischer, im kalten Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen. Dr. O. Fröhlich, Wilmersdorf b. Berlin.

Kl. 48d. H. 29853. Verfahren zur Herstellung von Zinkhiechfiguren durch Aetzung. J. P. Hahn, Nürnberg.

Kl. 21b. A. 8796. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler unter Verwendung von aufquellbarer wirksamer Masse. Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. St. 8104. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Isoliermaterials aus Glimmer und einem Bindemittel. Paul Staedteleld, Berlin.

Kl. 21e. N. 6753. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Barker North, Manningham b. Bradford, Engl.

Kl. 40a. G. 17342. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium. Gustave Gin, Paris.

Kl. 40a. M. 23525. Verfahren zum Aufbereiten und Rösten pyrithaltiger Zinkblenden; Zus. z. Anm. M. 22032 Maschinenbauanstalt Humboldt, Kalk b. Köln.

Kl. 21b. L. 17060. Galvanisches Element, bei welchem das Hinüberwandern der Depolarisationsflüssigkeit nach der negativen Polelektrode durch eine flüssigkeitsdurchlässige metallische Zwischenwand gehemmt wird. Dr. Leo Löwenstein, Aachen.

Kl. 40a. S. 17195. Verfahren zum Reduzieren von Metallverbindungen oder zum Einschmelzen von Metallen, insbesondere von Nickel und Eisen, im elektrischen Ofen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 10c. F. 16980. Verfahren zur Entwässerung von Torf auf elektronsmotischem Wege; Zus. z. Pat. 124509 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Kl. 40a. C. 11632. Verfahren zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas. The Cassel Gold Extracting Company Limited, Glasgow.

Kl. 40a. B. 9362. Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art. Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. Dr. Brandenburg & Wayland, Kempen a. Rh.

Kl. 40a. M. 21713. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von chemisch-reinem und krystallinisch-kompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle. Dr. Hans Mennicke, Hattersheim.

Erteilungen.

Kl. 21h. 145904. Sammler mit prismatischen Elektroden, die teils als Planté- teils als Faure-Elektroden ausgebildet sind. Zus. z. Pat. 142868. Hugo Waisa, Weida i. Th.

Kl. 12i. 145879. Verfahren zur Gewinnung von Brom aus Endlaugen. Dr. Herman Pemsel, Bernburg.

Kl. 21f. 145811. Bogenlichtkohle. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim, Ruhr.

Kl. 40a. 145926. Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfit aus Zinkerzen bei ihrer Auslaugung mittelst Ammoniak. Viktor Bermont, Paris.

Kl. 12n. 146363. Verfahren zur Gewinnung von Chlornickelammoniak bezw. zur Trennung des Nickels von anderen Metallen. Hans Albert Frasch, Hamilton, Canada.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 9. Dezember 1903.

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER NITROKÖRPER DER NAPHTHALIN-, ANTHRACEN- UND PHENANTHRENREIHE.

Von *Joh. Möller.*

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, wie sich einige Mono- und Dinitrokörper der Anthracenreihe, das o-Nitroanthrachinon[1]), 1,5-Dinitroanthrachinon und α-Dinitroanthrachinon[2]), durch elektrochemische Reduktion in saurer Lösung mittelst Platinkathoden zum Teil glatt in die entsprechenden Mono- resp. Diamine überführen lassen. Ich habe diese Versuche nun weiterhin auf einige leicht zugängliche Nitroderivate anderer Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Kohlenstoffkernen ausgedehnt, und zwar auf das 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin, das 2-Nitrophenanthrenchinon und das sogenannte 2,7-Dinitrophenanthrenchinon. Ferner versuchte ich durch elektrochemische Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinon durch partielle Reduktion der Nitrogruppen zu Zwischenphasen zu gelangen.

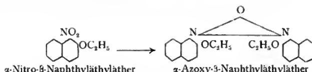
Was die Versuche selbst anbetraf, so kam die Reduktion der genannten Nitrokörper in alkalischer Lösung von vornherein weniger in Betracht, erstens wegen ihrer Unlöslichkeit in den für diesen Fall anwendbaren Lösungsmitteln, wie Alkohol, Wasser etc., ferner, weil auf die Erzielung der Hauptreduktionsphase in alkalischer Lösung, der Azophase, kaum zu rechnen war. Die Erfahrung hat im allgemeinen gelehrt, dass Mononitrokörper von Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Kohlenstoffkernen sehr selten Azokörper bei der elektrochemischen Reduktion lieferten. Es sei an dieser Stelle an die vergeblichen Versuche über die Reduktion des α-Nitronaphthalin zur Azophase erinnert[3]). Das einzige Nitroderivat eines Kohlenwasserstoffes mit kondensierten Kohlenstoffkernen, welches bislang bei der Reduktion in alkalischer Lösung die Azoverbindung lieferte, ist der α-Nitro-β-Naphthyläthyläther. Rohde[4]) konnte denselben in schwach alkalischer Lösung, unter Verwendung von Ammoniumacetat als Kathodenflüssigkeit, um der Verseifung der Estergruppe vorzubeugen, an Stelle der sonst nach dem Elbs'schen Verfahren üblichen Natriumacetatlösung, zum α-Azoxy-β-Naphthyläthyläther reduzieren.

[1]) Zeitschr. f. Elch. 1900/01, 741.

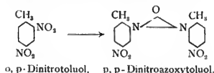
[2]) ibid. 1900/01, 797.

[3]) Elbs und seine Schüler, ferner O. Kopp, »Ueber die elektrochemische Reduktion einiger aromatischer Nitrokörper«, Inauguraldiss. Berlin 1898, S. 28.

[4]) Zeitschr. f. Elch. 1900/01, 340.

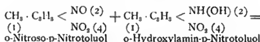


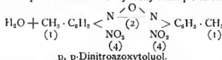
Die Reduktion zur Azophase stösst schon bei Polynitrokörpern der Benzolreihe auf grosse Schwierigkeiten, noch viel mehr wird dieses also der Fall sein bei Polynitrokörpern von Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Kohlenstoffkernen. Es war demzufolge auf die Erzielung der Azophase bei der Reduktion von Dinitrokörpern der Naphthalin- und Anthracenreihe in keiner Weise zu rechnen. Der einzige aromatische Polynitrokörper, welcher bislang zur Azoverbindung reduziert werden konnte, liegt in dem o, p-Dinitrotoluol vor. Weyprecht [5]) erhielt aus letzterem bei der elektrochemischen Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mittelst Bleikathoden das p, p-Dinitroazoxytoluol.



Bleikathoden bewirken im allgemeinen, wie die Versuche von Elbs und Silbermann [6]) ergeben haben, in saurer Lösung eine vollständige Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe. Es ist deshalb auffällig, dass bei der Reduktion des o, p-Dinitrotoluols neben dem Toluylendiamin auch der Azoxykörper entsteht. Weyprecht erklärt die Bildung des letzteren folgendermassen:

Das in der Nähe der Kathode befindliche Dinitrotoluol wird zum Toluylendiamin reduziert, welches sofort das schwefelsaure Salz bildet. Es tritt infolgedessen in der Lösung bei der Kathode Verarmung an Schwefelsäure ein, was soweit gehen kann, dass sie schliesslich fast neutral wird. Dann ist aber die Bedingung für die Azoxykörperbildung gegeben, da die Reduktion des intermediär auftretenden Hydroxylaminkörpers zum Amin langsamer erfolgt, als die Kondensation zwischen Hydroxylaminkörper und intermediär sich ebenfalls bildendem Nitrosoderivat.





Aus den angezogenen Gründen führte ich die Reduktion der eingangs erwähnten Nitrokörper in saurer Lösung aus, und zwar im allgemeinen in eisessig-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung präparierter Bleikathoden. Es war dann im wesentlichen nur eine vollkommene Reduktion der Nitro- zu Amidogruppen ohne Zwischenphase zu erwarten, ausserdem eine solche der Carbonylgruppen bei den Chinonen. Die Bleikathoden wurden nach dem Tafel'schen Verfahren [7]) dargestellt, derart, dass die betreffende Kathode mit Sand und Wasser abgerieben und rauh gemacht, dann in 20proz. Schwefelsäure mit Dqdm = 2 Amp. eine halbe Stunde lang elektrolytisch oxydiert und darauf wieder reduziert wurde, um eine schwammige Oberfläche zu erzielen und diese von Verunreinigungen durch andere Metalle zu befreien.

Im Folgenden seien die Einzelheiten meiner Versuche wiedergegeben.

1. Elektrochemische Reduktion des 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin.

Obgleich sich über die Darstellung dieser Dinitronaphthaline genügend Angaben in der Litteratur vorfinden, möchte ich an dieser Stelle doch erwähnen, dass man zur Vermeidung der Mononitronaphthalinbildung als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Nitrierung

[5]) »Elektrochemische Reduktion aromatischer Di- und Trinitrokörper«, Inauguraldiss. Giessen 1902, S. 39.

[7]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 33, 2215.

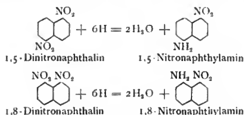
[6]) Zeitschr. f. Elch. 1900/01, 589.

am besten in folgender Weise verfährt. Je 100 g Naphthalin werden mit der 2—3 fachen Menge Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,35—1,40) übergossen und nach kurzem Stehen mit 150 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dann wird das Ganze auf dem Sandbade bis zum Verschwinden der roten Dämpfe gekocht, die gelbe Masse nach dem Abgiessen der Säure mit Wasser gewaschen und solange mit Aceton ausgekocht, bis dasselbe fast nichts mehr aufnimmt. Die Acetonextrakte enthalten das 1,8-Dinitronaphthalin, welches durch Einengen aus denselben gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel leicht rein in Form der bekannten rhombischen Täfelchen, F. P. 170°, erhalten werden kann.

Der Rückstand nach dem Auskochen mit Aceton besteht aus dem stets bei der Nitrierung als Hauptprodukt sich bildenden 1,5-Dinitronaphthalin. Dasselbe kann durch Umkrystallisieren aus Eisessig als reines Produkt in Form langer, etwas gelblich gefärbter Nadeln vom F. P. 214° erhalten werden. Das sonst übliche Ausziehen des Rohproduktes mit Schwefelkohlenstoff kann unterbleiben, da sich bei der Nitrierung in der angegebenen Weise nur sehr wenig Mononitronaphthalin bildet.

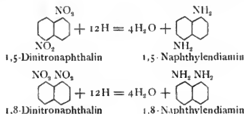
Ausser der im Bereiche der Moglichkeit liegenden Bildung von Amidooxykörpern und Naphthidinen, als Umlagerungsprodukte intermediär auftretender Hydroxylaminderivate und Hydrazokörper, konnten bei der elektrochemischen Reduktion der Dinitronaphthaline in saurer Lösung folgende Körper entstehen.

Durch partielle Reduktion der Nitrogruppen Nitronaphthylamine, wie folgt:



Sowohl das 1,5- wie das 1,8-Nitronaphthylamin konnten auf rein chemischem Wege erhalten werden. Ersteres[8]) durch Reduktion des 1,5-Dinitronaphthalin in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung resp. Suspension mittelst Schwefelwasserstoff in Form roter Nadeln, F. P. 118—119°, letzteres[9]) beim Nitrieren von α-Naphthylamin, F. P. 96—97°. Die elektrochemische Reduktion des 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin lieferte nach meinen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen bei Verwendung von Platin-, Blei-, Nickelkathoden und der für diese Reduktionsphase benötigten Strommenge kein Nitronaphthylamin.

Durch Reduktion beider Nitrogruppen würden aus den Dinitronaphthalinen die entsprechenden Naphthylendiamine resultieren.



Diese Reaktion verläuft glatt auf elektrochemischem Wege bei Verwendung von Bleikathoden in eisessig-schwefelsaurer Lösung. Die näheren Versuchsbedingungen waren die folgenden:

Kathodenflüssigkeit: 2 g 1,5-Dinitronaphthalin in 270 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Kathode: Bleicylinder, Oberfläche = 1,6 qdm.

[8]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. 169, 87.

[9]) Meldola und Streatfield, Soc. 63, 1055.

Anodenflüssigkeit: 170 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

Anode: Platinblech.

Die für die Reduktion zum Naphthylendiamin erforderliche theoretische Strommenge beträgt unter Zugrundelegung des elektrochemischen Aequivalentes für Wasserstoff, 0,0373 g pro Ampère-Stunde, 2,98 Ampère-Stunden = 179 Ampère-Minuten.

Spannung in Volt	Dauer der Stromeinw. in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten
4,1	0	2,0	
	10	2,0	20,0
	30	2,0	40,0
4,3	0	2,4	
	10	2,4	24,0
	25	2,2	34,5
	40	2,2	33,0
4,0	0	1,9	
	17	1,9	32,3
		Summa	183,8

Die Kathodenflussigkeit befand sich in einem Becherglas von 400—500 ccm Inhalt, die Anodenflüssigkeit in einer Thonzelle. Der ganze Apparat wurde während der Elektrolyse auf einer Temperatur von 80—90° gehalten, die Kathodenflüssigkeit mit Hülfe eines Glasstabes zuweilen umgerührt.

Die Kathodenflussigkeit färbte sich zu Anfang der elektrolytischen Zersetzung dunkel und hatte schliesslich gegen Ende eine tiefblaue Färbung angenommen. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt und mit Natriumkarbonat neutralisiert. Die ausgeschiedenen dunkelblauen Flocken wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus Aether resultierten Prismen vom F. P. 189—190°, welche reines 1,5-Naphthylendiamin darstellten. Die Ausbeute war befriedigend. Dieses auf elektrochemischem Wege dargestellte Präparat erwies sich als vollständig identisch mit dem auf rein chemischem Wege durch Reduktion des 1,5-Dinitronaphthalin mit Schwefelammonium[10]), Zinn und Salzsäure[11]), Jodphosphor und Wasser[12]), Zinnchlorür und rauchender Salzsäure[13]) erhaltenen 1,5-Naphthylendiamin.

[10]) Zinin, Ann. 52, 361 und 85, 329.
[11]) Hollemann, Beilstein, Fittig und Hübener, Z. f. Chem. 1865, 556.
[12]) De Aguiar, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 7, 306.
[13]) R. Meyer und Müller, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 30, 774.

(Fortsetzung folgt.)

APPARATE ZUR ELEKTROLYSE.

Von *D. F. M. Perkin.**)

In Anbetracht der Kostspieligkeit des Platins und der Notwendigkeit seiner Anwendung bei elektrochemischen Analysen dürfte die Beschreibung einer einfachen Elektrodenform Interesse haben, welche verhaltnismässig billig und sehr zweckdienlich ist.

In Fig. 169, auf der die Elektroden abgebildet sind, hat die Kathode Fahnenform und besteht aus Platingaze, die vermittelst eines Platin-Iridiumrahmens (10 Prozent Iridium) straff gespannt wird; der mit dem Sandgebläse rauhgemachte Rahmen ist mit einem angeschweissten Stuck Iridioplatindraht versehen. Der Draht ist natürlich zum Festhalten der Elektrode bei der Analyse bestimmt. Die in der Nähe des Oberendes des Drahtes angebrachte Schleife dient zum Anhängen der Elektroden an die Waage. Die Anode besteht aus Iridioplatindraht und ist umgebogen, sodass, wenn sie für die Elektrolyse eingesetzt wird (wie aus Fig. 170 zu ersehen), eine gleichmässige Stromdichte in allen Teilen der Elektrode erzielt wird. Der Abstand zwischen den beiden Seiten der Anode beträgt 2,5 cm, wenn sie eingesetzt ist, so ist sie je 1,25 cm von beiden Seiten der Kathode entfernt.

Die Kathode ist 6 cm hoch und 4,3 cm breit; die Länge des sie tragenden Drahtes beträgt 7,5 cm; die Schlinge ist 2,5 cm vom Ende entfernt. Da die Anode beiden Seiten der Kathode während der Elektrolyse gegenüberliegt, so folgt aus obigen Messungen, dass die gesamte Kathodenfläche 50,4 cm

*) Vor der Faraday-Gesellschaft am 30. Juni 1903 vorgetragen. Nach frdl. eingesandtem Separatabzug.

beträgt, d. h. einen halben Quadratdecimeter, was eine sehr geeignete Grösse ist, da die

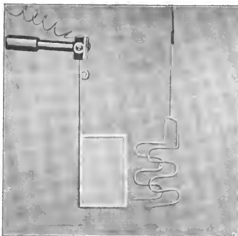


Fig. 169.

Stromdichte für analytische Zwecke i. A. pro Quadratdecimeter der Oberfläche berechnet wird. Die Kathode braucht nicht

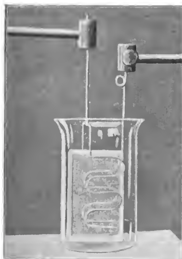


Fig. 170.

gerade aus Gaze zu bestehen; in manchen Fällen ist Platinblech ebenso brauchbar. Bei Metallniederschlägen, die wie Wismut und Antimon zum Abblättern neigen, ist jedoch Gaze geeigneter; dieselbe ist auch bei Quecksilber- und Superoxydniederschlägen sehr brauchbar. Die Gaze darf nicht zu fein sein; die feinste, die ich noch geeignet gefunden habe, hat ungefähr 50 bis 60 Maschen pro Quadratzentimeter. Wenn sie zu fein ist, so hat Wasserstoff die Neigung, sich auf der Oberfläche anzusammeln und auf diese Weise Polarisation zu erzeugen.

Das Gewicht der Kathode beträgt, wenn diese aus Blech besteht, gegen 14,5 g. Wenn dünneres Platin angewandt wird, so kann das Gewicht auf 8 g reduziert werden; jedoch habe ich es angebrachter gefunden, dieselben nicht aus zu dünnem Platin herzustellen, da sie

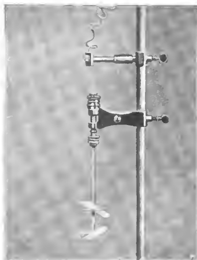


Fig. 171.

dann so zerbrechlich sind und die Niederschläge die Neigung haben, an den Kanten nicht gut zu haften. Das Gewicht der Gazeelektrode beträgt ungefähr 15 g. Da diese Elektroden weit weniger wiegen, als solche von Tiegel- oder Zylinderform, so sind sie natürlich auch viel billiger. Ein Tiegel wiegt gewöhnlich 45 bis 60 g und ein Zylinder 26 bis 28 g.

Diese Elektroden sind auch sehr geeignet zur Ausführung von elektrolytischen Trennungen; das Verfahren ist viel leichter als mit Tiegeln. Angenommen z. B., dass eine Mischung von Kupfer- und Eisensalzen elektrolysiert werden soll. Zunächst würde aus einer saueren Lösung das Kupfer nieder-

geschlagen und dann nach erfolgter Neutralisierung das Eisen beraus elektrolysiert werden. Wenn nun ein Tiegel benutzt wird, so muss die Lösung in ein Becherglas umgegossen werden, und da dies schnell erfolgen muss, ist Gefahr vorhanden, dass durch Vergiessen Verluste entstehen; ferner darf die sauere Lösung nicht mit dem Kupferniederschlag in Kontakt gelassen werden. Deswegen muss die Schale sofort gewaschen werden und die an ihren Seitenwänden hängen bleibende eisenhaltige Lösung geht verloren. Bei Anwendung einer Fahnenelektrode wird die Kathode schnell aus dem Becherglase herausgehoben und die Lösung sofort von ihren Seitenflächen abgewaschen, während sie über der Oberseite des Becherglases hängt; hierzu dient eine Waschflasche. Die Lösung im Becherglase kann dann ohne Uebergiessen in ein anderes Gefäss neutralisiert werden, und man vermeidet die sonst nötigen vielen Handgriffe.

Apparat für rotierende Elektroden.

Es ist oft erforderlich, bei der Elektrolyse die Lösung in Umrührung zu erhalten. Dies geschieht gewöhnlich vermittelst eines Rührers, der von den Elektroden völlig getrennt ist und durch eine Wasserturbine oder einen Motor in Rotation versetzt wird. In vielen Fällen erzielt man jedoch erheblich bessere Resultate, wenn eine der Elektroden selbst in Umdrehung versetzt wird. Bei den meisten Formen rotierender Elektroden scheint bedeutende Schwierigkeit mit Bezug auf Erzielung eines guten elektrischen Kontakts bestanden zu haben; die angewandten Elektroden sind daher oft recht kompliziert gewesen. Fig. 171 zeigt eine Anordnung, die, wie ich gefunden habe, gut funktioniert.

Dieselbe besteht aus einem aus Kanonengut hergestellten Tragarm, dessen Ende eine Bohrung trägt, durch welche eine Welle hindurchgeht. Diese Welle trägt ein kleines Schraubenfutter (wie man solche zur Befestigung kleiner Bohrer an der Drehbank benutzt), das zur Befestigung des rotierenden Apparates dient. Die am Oberende der Welle angebrachte eingekerbte Rolle greift am glatt geschliffenen Oberende des Armes an. Die ganze Vorrichtung wird vermittelst Riemens durch eine Wasserturbine oder einen Elektromotor betrieben. Wie ich festgestellt habe, hat man bei dieser Anordnung vorzüglichen Kontakt; dieselbe arbeitet auch mit sehr geringer Reibung. Die Teile müssen etwas geschmiert werden; das beste Schmiermittel ist eine Mischung von Graphit und Vaselin. Die Wasserturbine, die sich sehr brauchbar erwiesen hat und lange Zeit funktioniert hat, ist mit Kugellagern versehen — eine ganz besonders hübsche Einrichtung — und wurde von der Firma Baird & Tatlock, Glasgow, bezogen.

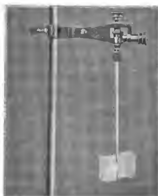


Fig. 172.

Fig. 172 zeigt eine andere Form de Rotiervorrichtung, welche entweder vermittelst einer horizontalen oder einer vertikalen Rolle

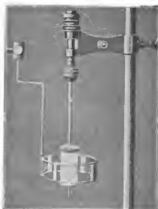


Fig. 173.

betrieben werden kann und auch für den Betrieb von verschiedenen Apparaten in Serie geeignet ist. Die in Fig. 171 abgebildete Elektrode besteht aus Iridioplatin und hat sich mit recht gutem Erfolge bei der elektrischen Oxydierung organischer Substanzen verwenden lassen. Die Elektrode in Fig. 172 ist aus Aluminium.

Ich habe folgende Methode zur Herstellung rotierender Bleielektroden sehr geeignet gefunden. Dünnes Bleirohr, an das die Flügel zum Mischen der Flüssigkeit angelötet sind, ist über einen Stahlstab von gleichem Durchmesser wie die Ausbohrung des Rohres gezogen. Der Stahlstab ragt etwa 1 Zoll über das Oberende des Rohres hervor, so dass es in dem Schraubenfutter festgemacht werden kann. Das Rohr ist unten und oben verlötet, damit die Lösung nicht zwischen Rohr und Stahlkern hineinlaufen kann. Wenn ein Mittelkern wie dieser nicht benutzt wird, so sind Bleielektroden für Rotationszwecke nicht fest genug.

Rotierende Kathode für Analysen.

In Fig. 173 ist eine rotierende Kathode und feststehende Anode für elektrolytische Niederschläge abgebildet. Man findet, dass die Niederschlagsgeschwindigkeit eines Metalls aus seinen Lösungen bedeutend beschleunigt wird und eine höhere Stromdichte angewandt werden kann, wenn die Kathode in schneller Bewegung erhalten wird. Die Kathode ist ein kleiner Zylinder aus Platingaze, der eine Gesamtoberfläche von ungefähr 25 cm² besitzt. Die Anode B hat die Form eines Doppelkreises aus festem Platindraht und ist mit vier kleinen Querteilchen versehen, die in Zwischenräumen angebracht sind und ein Rotieren der Flüssigkeit mit der Kathode verhindern sollen. Natürlich würde bei Superoxydniederschlägen die rotierende Elektrode zur Anode werden. Ein Zylinder aus Platinblech liefert gleichfalls sehr gute Resultate, aber in diesem Falle wird auf der Innenfläche sehr wenig Metall niedergeschlagen. Längsspalten beseitigen zwar teilweise die Schwierigkeit, aber bei Anwendung von Gaze, wie die Figur es zeigt, wird der Niederschlag innen und aussen so ziemlich gleichmässig.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*, (Schluss.)
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

2. Klasse. — Das in Freiheit gesetzte Element ist von gleicher Dichte wie der Elektrolyt.

Die Elektrometallurgie von Elementen, deren Dichte so ziemlich dieselbe ist wie die des Elektrolyten, bietet wegen der Mühe, die man hat, das Metall zu sammeln, gewisse Schwierigkeiten. Nur die Elektrometallurgie des Magnesiums hat von den Industrien dieser Art industrielle Bedeutung gewonnen; die drei in Betracht kommenden Apparate zeigen untereinander gewisse Aehnlichkeiten.

Fischer'scher Ofen (1894).

Dieser Apparat besteht aus einem Porzellangefäss *VV* (Fig. 174), das von aussen her erhitzt wird. Dieses Gefäss erhält einen Asbestdeckel, der es vollständig schliesst, aber einen Eisendraht *e* hindurch lässt, der als Kathode dient; eine poröse Röhre *oo*, die in der Mitte eine Kohlenanode *A* enthält; eine Röhre *t* für den Zutritt eines reduzierenden Gases in die Kammer, in der das Magnesium dargestellt wird.

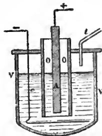


Fig. 174. Ofen Fischer.

Der Graetzel'sche Ofen.

Graetzel hat das Verdienst, den ersten wirklich praktischen Apparat für die elektrolytische Darstellung von Magnesium geschaffen zu haben.

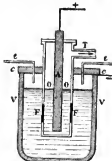


Fig. 175. Ofen Graetzel.

Das Gefass *VV* (Fig. 175), das den Elektrolyten enthält, ist aus Metall, meistens aus Gusseisen, und dient als Kathode; es ist hermetisch geschlossen durch einen Deckel *CC*, der die Röhren *tt'* und ein poröses Gefäss *oo* hindurch gehen lässt.

Die Röhren *tt* dienen für das Einführen und Entweichen eines reduzierenden Gases, das die Oxydation des Magnesiums verhindert, wenn dieses an die Oberfläche des Bades geht und dort schwimmt.

Das poröse Gefäss *oo* ist von Zylinderform und unten geschlossen, aber mit verschiedenen Seitenfenstern in der Nähe des Bodens versehen, sodass die geschmolzenen Salze in der Wanne *VV* und dem Gefäss *oo* leicht auf das richtige Niveau eingestellt werden können; letzteres enthält in der Mitte eine vertikale Anode *A*, seitlich nach oben hin eine Abzugsröhre *T*, durch die das Chlor nach und nach entweicht; der Elektrolyt besteht aus Magnesiumchlorid.

Borchers'scher Ofen.

Borchers hat einen zugleich von dem Fischer'schen und vom Graetzel'schen Apparat abgeleiteten Ofen konstruiert. Derselbe besteht (Fig. 176) aus einer Metallwanne *VV*, die als Anode dient und von aussen erhitzt wird; die Wanne wird hermetisch vermittelst eines Deckels geschlossen, durch

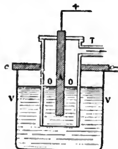


Fig. 176. Ofen Borchers.

den ein poröses Gefäss ohne Boden *oo* hindurch geht. Die Röhren *t*, *t'* sind weggelassen; das zwischen der Oberfläche des Bades und dem Deckel *cc* in der Kathodenkammer enthaltene Luftvolumen ist im ubrigen zu klein, als dass der von der Oxydation des Magnesiums herrührende Verlust an diesem Metall recht bedeutend wäre.

Von den anderen Metallen, die sich ihrem Elektrolyten gegenüber unter denselben Dichteverhältnissen befinden wie Magnesium, ist das Beryllium zu erwähnen, das Lebeau im Laboratorium durch Elektrolyse des geschmolzenen Fluorides dieses Metalls dargestellt hat.

3. Klasse. — Das freiwerdende Element ist von geringerer Dichte als der Elektrolyt.

Zwei von den hierzu gehörenden Metallen sind durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze dargestellt worden: Natrium und Lithium. Besonders aber bei Natrium sind bisher die Untersuchungen und Anwendungen zahlreich gewesen. Die für die Darstellung des einen dieser Metalle geeigneten Apparate sind im übrigen auch auf das andere anzuwenden.

Wir kennen schon den Minet'schen Ofen, der die 5. Form von den vom Verfasser konstruierten ist (1890).

Der Graubau'sche Ofen (1886).

Dieser Apparat ist um 4 Jahre älter als der vorhergehende. Er besteht aus einer Metallwanne *VV* (Fig. 177), die von aussen

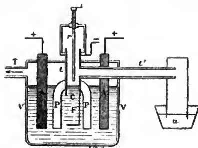


Fig. 177. Ofen Grabau.

erhitzt wird und den Elektrolyten aufnimmt; die Kathode *C* besteht aus einer Metallröhre *tt'*, die sich in einen Metalldraht *F* verlängert; die Röhre *t* passt mit sanfter Reibung in eine Porzellanglocke *PP* mit Doppelwänden; das Natrium, das spezifisch leichter ist als das geschmolzene Bad, sammelt sich an der Oberfläche des Bades im Innern der Röhre *t* an; von dort aus fliesst es in das Gefäss *u*, durch die Röhre *t'* hindurch.

Der Elektrolyt ist Natriumchlorid; das sich an der Anode *A* bildende Chlor entweicht durch die Röhre *T* hindurch nach aussen.

Borcher's Ofen.

Dieser Ofen besteht aus zwei kommunizierenden Gefässen (Fig. 178), die vermittelst einer besonderen Vorrichtung mit einander verbunden sind (Fig. 179).

Die eine dieser Gefässe, *K*, dessen Innenwände als Kathode dienen, besteht aus Eisen; das andere, *A*, aus Porzellan oder feuerfestem Thon, dient als Anodenkammer.

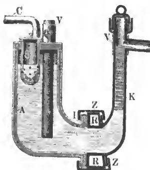


Fig. 178. Ofen Borchers.

Die Kammer *A* ist mit einem Deckel mit 3 Oeffnungen versehen, durch den die Anode *a*, ein Probierröhrchen *S* (dasselbe ist mit Löchern versehen und dient dazu, das Natriumchlorid in das Bad einzuführen) und eine Entwicklungsröhre *c* für das Chlor hindurchgeht.



Fig. 179. Ofen Borchers, Verbindungsvorrichtung für die beiden Gefässe.

Das Gefäss *K* endigt in Form *V*; das Natrium entweicht durch dasselbe in dampfförmigem oder flüssigem Zustande, je nach der Temperatur.

Das Zusammensetzen der beiden Gefässe bot zu Anfang einige Schwierigkeiten; Borchers erreichte dasselbe vermittelst eines hohlen Zwischenringes aus Metall *R* (Fig. 179), der sich abkühlen lässt, und einer Reihe von Klemmen *Z*, die der Ring und die Ränder der Gefässe *A* und *K* an mehreren Punkten der Peripherie des Ringes umfassten.

Becker'scher Ofen.

Dieser Apparat besteht aus einer Wanne *A* (Fig. 180) aus Metall, dessen Boden mit einer weiten Röhre *a* versehen ist, die zum Durchlassen des Stabes *b* bestimmt ist, die an ihrem Ende die eigentliche Kathode *B* trägt.

Das untere Ende der Röhre *a* ist mit einem Zylinder aus isolierendem Material *a*

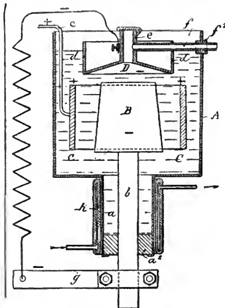


Fig. 180. Ofen Becker.

(Bimsstein, Porzellan oder feuerfestem Thon) versehen; durch eine Oeffnung im Mittelpunkt geht der Stab *b* hindurch. Die Röhre *a* ist von einem Kühlmantel mit Doppelhülle *k* oder einer anderen Kühlvorrichtung umgeben.

Die Kühlung der Röhre *a* hat den Zweck, den darin enthaltenen Elektrolyten fest zu machen, so dass jedes Entweichen zwischen dieser Röhre und dem Stopfen *a* vermieden wird.

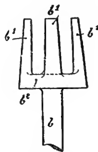


Fig. 181.

Die Kathode *B* besteht aus einem Metallstück mit leicht konischer Oberfläche,

so dass die an derselben entstehenden Metallteilchen leicht in gerader Linie an die Oberfläche des Bades steigen können.

Fig. 181 zeigt eine Kathode anderer Form; dieselbe besteht aus einer gewissen Zahl rechtwinkliger, quadratischer oder runder Stangen *b'*, die mit dem am Ende der Stange *B* befestigten Stück b² aus einem Stück gegossen sind.

Unmittelbar oberhalb der Kathode hängt ein Metallstück von konischer Form *D*, das von dem Apparat isoliert und zum Sammeln der an die Oberfläche des Elektrolyten aufsteigenden Metallkügelchen dient. Man kann ihnen, wie die Fig. 180 und 182 angeben, zwei verschiedene Anordnungen geben; die

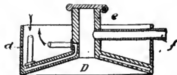


Fig. 182.

letztere gestattet, im Innern ein Gas oder eine Kühlflüssigkeit zirkulieren zu lassen.

Lithium wird nicht, wie Natrium, in industriellem Maassstabe nach diesem Verfahren gewonnen; aber seine Darstellung im Laboratorium ist von zwei Chemikern, Hiller (1863) und neuerdings Guntz in Nancy, untersucht worden.

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Wenn man die elektrischen Schläge dieser Säulen mit einander vergleicht, so findet man zwar, dass der Schlag der zehnfachen Säule stärker als der einer einzigen Säule ist, weil das Gefühl auch von der Menge der Elektrizität affiziert wird; aber ohne Vergleich gewaltsamer ist der Schlag, welchen die einzelnen durch ihre entgegengesetzten Pole mit einander in Verbindung gesetzten 10 Säulen geben, weil hier vorzüglich die Heftigkeit, womit die Entladung geschieht, auf das Gefühl wirkt.

Indessen nimmt mit der Intensität auch die Menge der verteilten Elektrizität um etwas zu, jedoch in sehr geringem Verhältnisse. Guy-Lussac und Thenard haben durch Versuche ermittelt, dass die Grösse der elektrochemischen Wirksamkeit einer Säule, welche hauptsächlich von der Menge der Elektrizität abhängt, in dem Verhältnisse der Kubikwurzeln von der Anzahl der Plattenpaare zunimmt. So werden, zur Verdoppelung der elektrochemischen Wirkung einer aus 64 Plattenpaaren bestehenden Säule, 512 Paar Platten erfordert, weil 64 der Kubus von 4 und 512 der Kubus von 8 ist, so dass daher die Anzahl der Platten 8 mal grösser sein muss, wenn die elektrochemische Wirkung verdoppelt werden soll.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, 1. von der Veränderung, welche die Flüssigkeit in der Säule erleidet, und 2. von den physischen und chemischen Erscheinungen zu sprechen, welche bei Entladung der Säule hervorgebracht werden.

1. Die Veränderung der Flüssigkeit ist von höchst merkwürdiger Art. Schon oben ist erwähnt worden, dass während der elektrischen Entladung gewisse Bestandteile zum positiven Metalle, andere zum negativen geleitet werden, und dass dies nach einer gewissen Ordnung erfolgt, so dass bei einfachen Körpern der Sauerstoff, bei zusammengesetzten aber die Säuren auf die positive Seite treten; auf der negativen Seite aber die einfachen brennbaren Körper, und von den zusammengesetzten alle diejenigen Oxyde sich ansammeln, welche mit Säuren Salze bilden können und zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft als der Wasserstoff haben, wie z. B. Alkalien, Erdarten, die Oxyde des Zinks, Mangans, Ceriums und mehrere andere Metalle. Bei einer Säule z. B., welche von Zink- und Kupferplatten, mit Pappscheiben, die mit einer Auflösung von salzsaurem Natron angefeuchtet sind, aufgebaut wird, sammelt sich auf der Kupferseite der Wasserstoff des Wassers, welcher in Gasgestalt entweicht und das Natron des Salzes, welches in der Flüssigkeit zurückbleibt; auf der Zinkseite hingegen häuft sich der Sauerstoff des Wassers und die Säure des Kochsalzes an; der Sauerstoff entweicht

aber nicht als Gas, sondern verbindet sich mit Zink und Salzsaure zu salzsaurem Zink. Sobald alles Alkali sich am Kupfer und alle Säure am Zink gesammelt hat, hört die Wirksamkeit der Säule auf; gewöhnlich nimmt die Wirkung schon dann ein Ende, wenn das Zink sich mit einer dicken Oxydhaut überzogen hat, welche die Leitung unterbricht. In Trog-Apparaten, wo die Beweglichkeit der Flüssigkeit es verhindert, dass die bei der Entladung entwickelten Bestandteile ruhig auf ihrer gehörigen Stelle bleiben, würde daher die Elektrizität immer fortdauern, wenn nicht die Oxydation des Zinks, wodurch dieses Metall zuletzt einen Ueberzug bekommt, die Leitung unterbräche.

Ich habe bereits angeführt, dass die elektrischen Erscheinungen der Säule desto intensiver sind, je leichter sich die Flüssigkeit ersetzt, d. h. je weniger Kraft dazu erfordert wird, ihre Bestandteile von einander zu trennen und einen jeden nach seiner elektrischen Seite hin zu führen. Darum folgt, dass, wenn wir in dem angeführten Beispiele unsere Säule so aufbauen, dass wir statt des Kochsalzes eine Auflösung seiner Bestandteile, nämlich: flüssige Salzsaure und ätzendes Natron, anwenden, und diese Bestandteile in einer solchen Ordnung mit den Metallen in Verbindung bringen, welche derjenigen Ordnung, worin sie sich beim Aufhören der Wirkung der Säule befinden, entgegengesetzt ist, d. h. wenn wir die Saule so aufbauen, dass Kupfer, Zink, Pappe mit ätzendem Natron, Pappe mit Salzsäure, Kupfer, Zink u. s. f. auf einander folgen; dass in diesem Falle die Säure weit leichter an die Zinkseite, das Alkali aber ebenso leicht an das Kupfer treten kann, als wenn die Säure und das Alkali mit einander verbunden sind und erst von einander geschieden werden müssen. Daher bringt auch eine Säule, auf diese Weise aufgebaut, eine ganz ungewöhnliche und weit grössere elektrische Wirkung hervor, als wenn sie mit einer Lösung von salzsaurem Natron aufgestellt wird.

Ihre Wirkung nimmt indessen in dem Masse ab, als Säure und Natron sich mehr und mehr zu Kochsalz verbinden, und wird, wenn beide sich völlig neutralisiert haben, bedeutend schwächer, dauert aber doch noch so lange fort, bis der grösste Teil der Bestandteile der Flüssigkeit sich auf entgegengesetzten Wegen ausgeschieden hat, d. h. bis das Alkali an das Kupfer und die Säure an das Zink getreten ist. Noch belehrender lässt sich ein Versuch dieser Art mit der Röhrenbatterie, Fig. 183, an-



Fig. 183. Nach Berzelius.

stellen, wenn man das Alkali in den unteren Teil der Röhre füllt, und dann die Säure behutsam darauf giesst, damit sich beide nicht vermischen. Noch sichtbarer ist der Erfolg, wenn man beide Flüssigkeiten vorher mit etwas Rotkohltinktur färbt, wovon die Säule rot und das Alkali grün wird; sowie nämlich beide Flüssigkeiten sich dann durchdringen, kommt auch auf den Stellen, wo sie einander neutralisieren, die blaue Farbe des Rotkohls wieder zum Vorschein.

Diese Art Säulen haben sonach zwei verschiedene Wirkungszeiten: 1 eine kräftigere, die bis zur Verbindung des Alkalis mit der Säure geht, in welcher die elektrische Entladung durch die gegenseitige Anziehung der Saure und des Alkalis unterstutzt wird, und 2. eine schwächere, in welcher diese Anziehung der elektrischen Entladung entgegenwirkt, weil letztere erst die von der Saure und dem Alkali eingegangene Verbindung wieder zerstören muss, um beide Bestandteile nach entgegengesetzter Richtung abzuleiten. Offenbar tritt bei unseren gewöhnlichen, mit Kochsalzauflösung aufgebauten Saulen nur diese letztere Periode ein, und das Schema für die wirksamste Saule bleibt daher: Kupfer, Zink, Alkali, Säure, K., Z., A., S. u. s. f.; und eine solche Säule fährt so lange zu wirken fort, bis folgende Ordnung: Kupfer, Zink, Säure, Alkali eingetreten ist.

Baut man eine Säule gleich anfänglich in dieser letzteren Ordnung auf, so ist sie zwar nicht schlechterdings unwirksam, allein ihre Wirkung ist doch höchst schwach und nicht anders, als wenn man blosses Wasser zum Anfeuchten der Papierscheiben anwendete. Dieses wird nämlich in seine Bestandteile zerlegt, der Wasserstoff tritt an das Kupfer, der Sauerstoff aber verbindet sich mit dem Zink, und die Entladung hat auch ihren Fortgang, die Anwesenheit des Alkalis und der Säure trägt aber nichts weiter dazu bei, als dass das Wasser dadurch etwas mehr leitend wird.

Die bisher beschriebenen elektrischchemischen Erscheinungen finden bloss bei fortdauernder Entladung der Säule statt. Unterbricht man diese, oder häufen sich die Elektrizitäten unentladen in den Polen an, so geht weiter keine Veränderung in der

Flüssigkeit vor. Könnte man die Pole in absoluter Isolierung erhalten, so würde auch die Flüssigkeit durchaus unvermindert bleiben. Allein, da in jedem Augenblicke ein Teil der angehäuften Elektrizitäten von der umgebenden Luft entladen wird, so bewirkt dies auch in der Flüssigkeit noch eine kleine Veränderung, und man findet das Zink selbst dann etwas angegriffen, wenn die Säule unentladen stehen bleibt. Es ist daher nicht die Entwickelung der Elektrizität in der Säule, welche die elektrochemischen Erscheinungen hervorbringt, sondern diese rühren von der Entladung der Elektrizität durch die leitende Flüssigkeit her.«

p. 104 kommt dann die Beschreibung der physisch-chemischen Phänomene, die aber erst von nachfolgender Stelle an für uns von Interesse werden.

p. 105: »Wenn man grosse Plattensäulen durch kleine Mengen von Flüssigkeit entladet, so werden diese erwärmt und geraten zuletzt ins Sieden; wenn man z. B. eine Salzauflösung in ein kleines konisches Metallgefäss füllt, welches mit dem einen Pole in Verbindung steht, und dann ein dickes Metallstück, z. B. eine Kugel, welche den Umkreis des Gefässes nicht ganz ausfüllt, in die Auflösung bringt, so wird diese innerhalb weniger Minuten kochend heiss. Zu einem guten Gelingen dieses Versuches wird jedoch erfordert, dass die Säule sehr kräftig ist und die entladenden Metalle so viel Oberfläche als möglich haben, weil sonst die Elektrizitäten nicht in hinreichender Menge in das Wasser eindringen und dieses nicht ins Kochen bringen können. Ist die Masse der Flüssigkeit gross, die Säule aber schwach, so wird jene von der Luft ebenso schnell wieder abgekühlt, als sie erwärmt wird, und ihre Erwärmung ist daher unmerklich.«

p. 108: »Die chemischen Wirkungen der Entladung gleichen mit geringem Unterschiede denjenigen, welche zwischen jedem Plattenpaare vorgehen. Wenn man (Fig. 184) eine Glasröhre an beiden Enden mit einem Korke verschliesst und durch jeden Kork einen Metalldraht so tief in die Röhre hineinführt, dass die inneren Enden der Drähte etwa $^1/_8$ Zoll von einander abstehen, dann die Röhre mit einer Flüssigkeit füllt, den oberen Kork mit einem Ableitungsrohre für die gasförmigen Stoffe versieht und sodann jeden dieser Drähte mit einem Pole der Säule in Verbindung bringt, so wird die Flüssigkeit in der Röhre auf dieselbe Weise zersetzt, als dies geschehen sein würde, wenn die Flüssigkeit zwischen den entgegengesetzten Metallen der Säule selbst eingeschlossen gewesen wäre, und man kann diesen Entladungsapparat wie ein neues Plattenpaar der Säule ansehen, durch welchen die Pole mit einander in Verbindung gebracht werden. Dabei kommt nicht einmal auf die Beschaffenheit

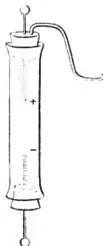


Fig. 184. Nach Berzelius.

der Metalldrahte etwas an, sie können aus einerlei oder aus verschiedenen Metallen bestehen und selbst in verkehrter Ordnung, d. h. gegen die Ordnung der in der Säule befindlichen Metalle, gegen einander gestellt

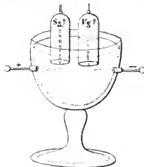


Fig. 185. Nach Berzelius.

werden; dies alles hat keinen Einfluss, weil die intensive Ladung der Säule diese kleinen Hindernisse überwindet. Es zeigt sich dabei dieselbe Zerlegung der Flüssigkeit, die wir

oben erwähnten, nur auf eine mehr in die Augen fallende Weise. Ist nämlich die Flüssigkeit blosses Wasser, so entsteht am — Drahte ein Strom von Wasserstoffgas, am + Drahte aber, wenn er aus Gold oder Platin besteht, ein Strom von Sauerstoffgas; beide Gasarten können in einem kleinen Apparate (Fig. 185) unter besonderen Glasglocken, eine jede unvermischt mit den vorher mit ihr verbundenen Bestandteilen, aufgefangen werden. Besteht der + Draht nicht aus Gold oder Platin, sondern aus einem leicht oxydierbaren Metalle, z. B. Kupfer, so senken sich von seiner Oberfläche immer mehr zunehmende Wölkchen von Kupferoxyd nieder, welche daher entstehen, dass der Sauerstoff, statt Gasgestalt anzunehmen, sich mit dem Kupfer verbindet. Ist hingegen die Flüssigkeit Schwefelsäure, so wird am — Drahte Schwefel abgesetzt und am + Drahte Sauerstoff entwickelt. Wai die Flüssigkeit ein Salz, so sammelt sich am — Drahte ausser dem Wasserstoffgas, welches entweicht, auch das Alkali oder die Erdart, mit einem Worte, die Basis des Salzes, während um den + Draht herum das Sauerstoffgas entweicht und die Säure des Salzes sich ansammelt; dabei bleiben beide an ihrem Drahte in freiem Zustande. Wenn der positive Draht nicht aus Gold oder Platin besteht, so wird er durch den ausgeschiedenen Sauerstoff des Wassers oxydiert, und dieses Oxyd bildet mit der Säure des Salzes ein Metallsalz. Enthält die Flüssigkeit selbst ein Salz eines Metalles, welches bedeutend geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff des Wassers besitzt, so wird das Wasser gar nicht, sondern nur das Metallsalz zerlegt, und zwar auf die Weise, dass der Sauerstoff des Metalloxyds nebst der Säure an den + Draht geht, das Metall aber gefällt wird oder sich an dem — Drahte in metallischer Gestalt anlegt.

Aus allem diesen ersieht man daher, dass bei den Entladungen durch eine Flüssigkeit Sauerstoff und Säuren vom negativen Pole abgestossen und vom positiven angezogen werden. Hierbei werden die Verwandtschaften der Körper überwunden, die stärksten chemischen Banden gelöst und die Körper in ungebundenen Zustand versetzt. Alle Körper werden nicht mit gleicher Leichtigkeit und im allgemeinen um so weniger leicht zerlegt, je mehr sie mit Wasser verdünnt sind. Körper, welche in der Regel durch kleine Säulen keine Zersetzung erleiden, z. B. Kali und Phosphorsäure, werden durch grosse Plattensäulen leicht zerlegt, wenn man sie mit so wenig Wassergehalt als möglich anwendet, so dass es vielleicht keine chemische Verwandtschaft giebt, die nicht innerhalb des Wirkungskreises einer hinreichend kräftigen elektrischen Säule aufgehoben und überwunden werden könnte. Dessenungeachtet giebt es noch verschiedene Körper, an welchen wir deutlich wahrnehmen, dass sie aus Sauerstoff und einem brennbaren. Radikal zusammengesetzt sind, die wir aber dennoch durch Elektrizität bis jetzt nicht haben zerlegen können, und das vermutlich deshalb, weil dazu noch eine intensivere Elektrizität erfordert wird, als man bisher angewendet hat.

Da diese Erscheinungen schwerlich statthaben könnten, wenn nicht die chemischen Verwandtschaften, im ganzen genommen, als Wirkungen elektrischer Kräfte zu betrachten wären, so liegt in der vollkommenen Entwicklung dieses Gegenstandes der Schlüssel zur Theorie der Chemie.

Der Umstand, dass die Bestandteile des Wassers nach der Zerlegung sich von einander trennen und jeder von ihnen um den entsprechenden Draht sich ansammelt, und zwar selbst dann, wenn die Drähte weit von einander abstehen oder gar z. B. durch einen vegetabilischen oder animalischen Stoff von einander getrennt sind, war anfangs schwer zu erklären, zumal da keines dieser gasartigen Bestandteile in einer bemerkbaren Menge im Wasser löslich ist. Wenn man

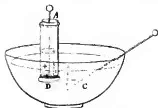


Fig. 186. Nach Berzelius.

z. B. eine Glasröhre *A D* (Fig. 186) an dem einen Ende mit einer feuchten Blase anbindet, sie zu $^2/_3$ mit Wasser anfüllt, dann in ein anderes Gefäss mit Wasser eintaucht, in dieses letztere einen Draht *B C* hineinbringt und in das Wasser der Glasröhre ebenfalls einen Draht steckt, so wird der positive Draht Sauerstoff, der negative aber Wasserstoff entwickeln, ungeachtet beide Wasserportionen durch die Blase von einander getrennt sind. Diese Trennung ist indessen blos scheinbar, weil das Wasser die Blase erweicht, ihre Zwischenräume ausfüllt

und daher in beiden Gefässen ein zusammenhängendes Ganze ausmacht.

Die Wanderung der Bestandteile nach ihren verschiedenen Polen ist nicht mehr schwer zu begreifen, nachdem man darüber im Reinen ist, dass dazu ein ununterbrochener Zusammenhang der Flüssigkeit unumgänglich erfordert wird. Es sei *A B* (Fig. 187) der + Draht einer Säule, und *B C* der — Draht; der Abstand zwischen beiden sei mit Wasser angefüllt, welches wir uns als aus Atomen Sauer- und Wasserstoff zusammengesetzt denken, und die wir mit Kugeln bezeichnen;

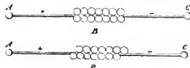


Fig. 187 und 188. Nach Berzelius.

die obere Reihe der Kugeln gehöre dem Wasserstoff, die untere dem Sauerstoff an. Wenn die Säule noch nicht wirksam ist, stehen die Kugeln wie in Fig. 187; fängt sie aber an zu wirken, und der + Draht stösst den Wasserstoff ab und zieht den Sauerstoff an, so wie der — Draht diesen abstösst und den Wasserstoff an sich zieht, so muss dann die Reihe der Wasserstoffkügelchen sich nach dem — Drahte, die Reihe der Sauerstoffkügelchen aber sich nach dem + Drahte hin bewegen, und die blosse Ansicht der Fig. 188 ist hinreichend, zu zeigen, dass kein Wasser- oder Sauerstoff eher, als an dem entsprechenden Drahte frei werden kann, und dass das zwischen beiden Drähten befindliche Wasser stets unzerlegtes Wasser bleiben muss. Es liegt am Tage, dass die Erklärung dieselbe bleiben muss, wenn man die obere Reihe der Kugeln Metall, Alkali oder Erde, und die untere Reihe Sauerstoff oder Säure nennen will.

Die Gestalt, welche die dabei frei werdenden Körper annehmen, rührt nicht von der Elektrizität her, sondern wird durch ihre chemische Natur bestimmt; gasförmige entweichen als Gas, unlösliche werden gefällt, und lösliche bleiben in der Flüssigkeit, um den entladenden Leiter herum zurück.«

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. (Elektrot. Rdsch. 1903. 20. 201.)

Die neue Erregerflüssigkeit von Dr. Auer v. Welsbach ist gekennzeichnet durch ihren Gehalt an Cersalzen. Ihre Anwendung stützt sich auf einige neue, vom Erfinder gemachte Beobachtungen, die im folgenden kurz angegeben werden sollen.

Die Lösungen der von den Cersuperoxyden sich ableitenden Salze wirken in der galvanischen Zelle in hohem Masse erregend und depolarisierend. Dies gilt vornehmlich von den Cerisulfaten. Bei der Elektrolyse der Cerosalze bilden sich ausser den von Sesquioxyd $Ce_2 O_3$ und Dioxyd $Ce O_2$ sich ableitenden Salzen je nach dem Verdünnungsgrad und der Basizität der Lösung noch viele andere Verbindungen. Die Bildung der Cerisalze erfolgt bei genügender Oberfläche der Elektroden überaus leicht. So rasch nun die Oxydation der Cersalze vor sich geht, ebenso schnell erfolgt ihre Desoxydation bei Einwirkung gewisser, stark reduzierend wirkender Stoffe, wie Wasserstoff im status nascens.

Cerisulfat zersetzt sich bekanntlich in nicht stark saurer wässeriger Lösung leicht unter Bildung von schwer löslichen, mehr oder weniger $Ce O_2$ enthaltenden basischen Salzen. Diese Zersetzung wird durch die Gegenwart von Zinksulfat verhindert. Neutrale Zinkvitriollösungen lösen basisches Cerisalz unter Bildung eigentümlicher, sehr leicht löslicher Salze auf. Aehnlich wie Zinkvitriol verhalten sich die Sulfate von Kadmium, Lithium, Aluminium und vieler anderer Elemente.

Cerisalzlösungen greifen, so heftig deren oxydierende Wirkung im allgemeinen ist, sonderbarer Weise selbst leicht zerstörbare organische Körper, wie Cellulose, nicht in erheblichem Masse an. Die reine Cerosulfatlösung wird wie eine Cerozinksulfatlösung durch reines Zink nicht zersetzt. Aehnlich verhält sich reines Aluminium, Kadmium und viele andere Metalle und deren Amalgame, ausgenommen Aluminium-Amalgam.

Zum Aufbau der negativen Polelektrode können folglich viele Metalle in Anwendung kommen, und zwar eignen sich alle jene Metalle, deren Salze in wässeriger Lösung unter Metallabscheidung elektrolysierbar sind, in wässeriger Lösung sich zu oxydieren vermögen und nicht zersetzend auf die Cerlösung einwirken. Zu diesen zählen Zink, Kadmium, Blei und deren Amalgame. Der Elektrolyt besteht in diesen Fällen aus einer wässerigen Lösung der Cersalze und der betreffenden Schwermetallsalze.

Da der Sammler in vielen Fällen technisch um so günstiger arbeitet, je konzentrierter der Elektrolyt in Bezug auf Cergehalt und Kathodenmetall ist, ist es im allgemeinen vorteilhaft, Gemenge verschiedener Salze anzuwenden. Hierzu eignen sich alle Salze und Doppelsalze, die im Wasser reichlich loslich sind und auf das Kathodenmetall nicht zersetzend einwirken.

Beim Laden des Sammlers erfolgt die Ausscheidung des die negative Polelektrode aufbauenden Metalles, z. B. Zink, bei den meisten Salzen wie den Sulfaten in zusammenhängendem, rein metallischem Zustande. Eine eigentümliche Ausnahme hiervon bilden stark nitrathaltige Lösungen. Aus ihnen scheiden sich schwarze, cerhaltige Krusten oder, wenn sie Ammonsalze enthalten, gelbe, mit angesäuertem Wasser Wasserstoff entwickelnde Produkte ab, die einen regelmässigen Betrieb des Sammlers ausschliessen.

Für die positive Polelektrode eignet sich reiner Kohlenstoff am besten. Die der unmittelbaren Einwirkung des Stromes ausgesetzten Teile der Oberfläche der Elektrode sollen aus homogenem Kohlenstoff bestehen. Gewöhnliche, aus Kohlepulver in der bekannten Weise erzeugte Elektroden sind nicht empfehlenswert, da sie bei Ueberladung leicht zerbröckeln oder zerstäuben.

Alle Arten von Ausführungsformen, die man elektrischen Stromsammlern bisher gegeben hat, können für die »Cersammler« in Anwendung gebracht werden. Im allgemeinen wird es sich empfehlen, die Erregerflüssigkeit dem jeweiligen Ladungs- und Entladungsstrome entsprechend durch die Zelle strömen zu lassen. Die positive Polelektrode sei stets von möglichst grosser Oberfläche und gestatte das Durchströmen des Elektrolyten.

Was im vorstehenden über die leicht löslichen Cerosalze gesagt wurde, gilt im allgemeinen auch für die schwer löslichen Salze, namentlich dann, wenn die positive Polelektrode sie in fein verteilter Form enthält. N.—

Neuer Elektrolyt für den Wehneltunterbrecher. Hauser (La Energia electrica, Madrid, 1903. 5. 97. u. Elektrot. Neuigkeits-Anz. Wien).

Die verdünnte Schwefelsäurelosung, die man gewöhnlich verwendet, besitzt folgende Fehler: 1. Die Spannung zum Betriebe des Unterbrechers muss ziemlich hoch sein; 2. der Strom, der in der Primärspule des Induktoriums fliesst, ist wegen dieser hohen Spannung unnötig stark. Der erste Nachteil, der übrigens nur für kleinere Induktorien von Bedeutung ist, ist von Carpentier beseitigt worden, indem er mit Hilfe einer ziemlich komplizierten Vorrichtung die Temperatur und damit die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöhte. Was den zweiten Fehler betrifft, so hilft man sich gegen denselben durch eine Erhohung des Unterbrecherwiderstandes, indem man die Oberfläche der Platinspitze so stark verringert, dass diese auch bei geringem Strom in Glut gerät. Hauser schlägt zur Verringerung des primären Stromes eine Erhöhung der primären Impedanz vor, was man erreicht, indem man einen Elektrolyten verwendet, der unter sonst gleichen Bedingungen eine höhere Unterbrechungsfrequenz erzeugt. Hierzu eignet sich eine halbgesättigte Lösung von Magnesiumsulfat, die mit verdünnter Schwefelsäure leicht angesäuert wird. Mit diesem Elektrolyt kann man bei geringer Spannung arbeiten, obwohl er auch bei Spannungen bis 118 Volt befriedigend wirkt. Aus vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Elektrolyten, deren Ergebnisse in Tabellenform im Originalartikel niedergelegt sind, folgt, dass mit wachsendem Salzgehalt die zum Betrieb notige Mindestspannung sinkt. Durch den Zusatz von Kaliumalaun steigt die Unterbrechungsfrequenz beträchtlich. Es ergaben sich z. B. folgende Werte: Bei verdünnter Schwefelsäure von 1,195 spez. Gewicht begann der Unterbrecher bei 65 Volt und 26 Ampère zu wirken, bei Schwefelsäure von 1,305 bei 20 Volt und 15 Ampère, bei einem Gemisch von Schwefelsäure von 1,050 spez. Gewicht mit 20% Magnesiumsulfat bei 20 Volt und 5 Ampère und bei 118 Volt 12,5 Ampère. — n.

Die elektrische Reduktion von Eisenerzen und die Verwandlung von Eisen in Stahl im elektrischen Ofen. Louis Simpson. (Elektrochemical Industry, I, No. 8, pp. 277—279, 1903.)

In vorliegender Arbeit erörtert Verfasser die Bedingungen, unter denen die Herstellung von Stahl nach elektrischem Verfahren kommerziell lohnend ist. Er weist darauf hin, dass es durchaus nicht nötig sei, zu behaupten, dass der elektrische Ofen den Hochofen ganz verdrängen oder auch nur eine Umwälzung in der Stahlindustrie hervorrufen werde, um seine Existenzberechtigung zu erweisen. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde der Hochofen unter gewissen Umständen auch in Zukunft zur Anwendung kommen; unter anderen Bedingungen wieder würde man mit Vorteil zu einem elektrischen Verfahren greifen, und zwar wäre hierbei vor allem die grössere oder geringere Nahe des Absatzgebietes vom elektrischen Ofen massgebend. Es ist heutzutage erwiesen, dass die Qualität von im elektrischen Ofen produziertem Stahl gleichmässig ist, und es scheint fast, als ob dieselbe hoher stünde als die von gewohnlichem Stahl. Die wichtigste Frage ist daher die, ob es möglich ist, bei Anwendung des elektrischen Ofens Stahl mit geringerem Kostenaufwand herzustellen, oder wenigstens zu demselben Preise wie bei anderen Methoden. Die meisten bisher angestellten vergleichenden Kostenrechnungen leiden jedoch an dem Fehler, dass die Basis, auf Grund deren sie ausgeführt sind, nicht vergleichbar ist.

Verfasser fasst schliesslich die Vorteile zusammen, die das elektrische Verfahren vor dem Hochofenverfahren voraus hat;

1. Der auf diesem Wege hergestellte Stahl ist gleichformiger in seiner Qualität und kompakter.

2. In einem und demselben Werk, das nicht einmal gross zu sein braucht, können verschiedene Qualitäten von Stahl und Stahllegierungen, und

zwar mit minimalem Kostenaufwande hergestellt werden.

3. Die Leistungsfähigkeit des Werkes kann leicht gesteigert werden. Die Fabrik kann, ohne dass die Oefen Schaden nehmen, nach Wunsch geschlossen und in jedem Augenblick wieder in Betrieb gesetzt werden.

4. An geschulten Arbeitskräften sind nur Elektrotechniker und Metallurgisten erforderlich.

5. Die Kosten der zu entwickelnden Kraft werden durch die verminderten Kosten der Oefen aufgewogen.

6. Der Betrieb ist mit weniger Störungen verbunden. Im Falle von Reparaturen braucht der Betrieb durchaus nicht unterbrochen zu werden. Die geringen Kosten der Anlage eines elektrischen Ofens gestatten vielmehr den Bau von Reserveöfen, die in solchen Fällen leicht und schnell in Betrieb genommen werden können.

Folgende Bedingungen müssen zum Teil oder vollständig erfüllt sein, wenn der elektrische Ofen erfolgreich mit dem Hochofen konkurrieren soll:

Die Eisenerze müssen hoben Gehalt und hohe Qualität besitzen und dabei billig sein; ebenso muss billiger Kalk zur Verfügung stehen. Die elektrische Energie muss, gleichviel auf welchem Wege sie erzeugt wird, niedrig im Preise stehen, und schliesslich darf das Absatzgebiet nicht allzu fern vom Herstellungsort liegen.

A. G.

Die Elektrolyse des Wassers. F. W. Richards und W. S. Landis. (American Electrician, XV, No. 5, p. 227, 1903.)

In dieser vor der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft vorgetragenen Arbeit geben die Verfasser die Ergebnisse einer ziemlich ausgedehnten Versuchsreihe wieder, bei der in dem einen Falle ein vollständig mit dem Elektrolyten gefülltes, geschlossenes Gefäss zur Verwendung kam. Es wurde eine recht dicke, starke Glasröhre benutzt, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, welche letztere vorher sorgfältig ausgekocht wurde, um sie von Gasen zu befreien. In die Enden wurden Platinelektroden eingebracht, worauf dieselben zugeschmolzen wurden. Wenn auch eine elektromotorische Kraft von 3,3 Volt angelegt wurde, so liess sich doch in der Lösung keinerlei Strom konstatieren; erst, als die Röhre aufgebrochen wurde, ging Strom hindurch. — Hierauf beschreiben die Verfasser einige Versuche, die zur Prüfung der Thomsen'schen Regel angestellt wurden. Bei dem einen wurden die elektromotorische Kraft und die Stromstärke sorgfältig bestimmt und zugleich die Joule'sche Wärme vermittelst der mit dem Thermometer bestimmten Temperaturerhöhung gemessen. Aus diesen Daten wurde das Zersetzungspotential berechnet und im Einklang mit der Thomsen'schen Regel gleich 1,49 Volt gefunden.

Bei einer anderen Beobachtungsreich wurde die Kathode mikroskopisch beobachtet, um die Bildung von Gasblasen festzustellen, während die Spannungsdifferenz allmählich um je 0,05 Volt erhöht wurde. Bei 1,45 Volt liessen sich keinerlei Gasblasen beobachten; dieselben traten erst bei 1,5 Volt auf.

Schliesslich untersuchten die Verfasser den sogenannten Reststrom. Unterhalb der eigentlichen Zersetzungsspannung geht bei jeder angelegten Spannung Strom über, und zwar nimmt dessen Intensität mit der Spannungsdifferenz zu. Die Konzentration der Schwefelsäure ist bei dieser Erscheinung ohne wesentliche Bedeutung; hingegen hängt die Stromstärke ganz erheblich von der im Elektrolyten aufgelösten Gasmenge ab. Die Grenze ist dann erreicht, wenn diese Gase (die wie Depolarisatoren wirken) aufgebracht sind; dann setzt der eigentliche Reststrom ein. Die Verfasser machten lerner Versuche mit 8,75 m von einander abstehenden Elektroden und andererseits mit solchen, deren gegenseitige Entfernung nur einen kleinen Bruchteil eines Millimeters betrug. Im ersteren Falle wurde vollkommene Uebereinstimmung mit dem Ohmschen Gesetze konstatiert, während im letzteren Falle dieses Gesetz nicht gültig war.

Bei der Diskussion kritisierte C. Hering die Anwendung von Platinelektroden, an deren Stelle Goldelektroden geeigneter gewesen wären. Herr Reed erinnerte an einige Faraday'sche Versuche, aus denen hervorzugehen scheint, dass unterhalb einer gewissen Spannungsdifferenz metallische Leitung, oberhalb derselben elektrolytische Zersetzung besteht.

A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. — Carl Luckow jr. in Köln a. Rh. — D. R. P. No. 137 076.

Geeignete Metallkörper werden als Elektroden der Elektrolyse von wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde oder der Erdalkalihydroxyde unterworfen, in denen sich unter 1000 Gewichtsteilen der Lösung höchstens 3 Gewichtsteile der genannten Hydroxyle befinden.

Elektrischer Sammler. — Thorwald Tage Agathon Hamsen und Carl Christian Frederik Ferdinand Petersen in Kopenhagen. — D. R. P. No. 136 642.

Die den Sammler bildenden Elektroden bestehen in bekannter Weise aus Bleistreifen, die in geeigneten Abständen neben bezw. über einander angeordnet sind. Abweichend von den bisher bekannt gewordenen Elektroden ist die vorliegende aus zwei Gruppen von Bleistreifen hergestellt, von denen die Streifen der

einen Gruppe die der andern schneiden. Dies wird dadurch erreicht, dass entweder nur die Streifen der einen Gruppe lange, nicht bis zum Rande gehende



Fig. 189.

Einschnitte *s* haben, durch welche die Streifen der anderen Gruppe hindurchgesteckt werden, oder dass die Streifen beider Gruppen nur bis zur Mitte gehende



Fig. 190.

Einschnitte *m* haben und so senkrecht in einander gesteckt werden, dass nach dem Ineinanderstecken der Streifen der ungeschlitzte Teil der Streifen der einen



Fig. 191.

Gruppe auf dem geschlitzten Teil der Streifen der andern Gruppe ruht. Die Streifen werden mit einander verlötet, können aber auch an einem die Elektrode umschliessenden Rahmen befestigt werden.

Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. — Luis de Torres y Quevedo in Santander, Spanien. — D. R. P. No. 137 259.

Bei der Elektrolyse soll pulverförmiges Cementkupfer als Anode zur Anwendung kommen.

Verfahren zur Herstellung eines Verstählungsbades. — Henry Victor Bertrand in Paris. — D. R. P. No. 137 325.

In einem etwa 50 l fassenden, mit Wasser halb gefüllten Behälter aus Gusseisen werden aufgelöst 1 kg Bromkali und 5 kg Salmiak. Der Lösung werden etwa 5 kg Eisenfeilspäne oder Gusseisen- oder Stahlspäne zugesetzt, und das Bad wird unter ständigem Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 4 Stunden lang gekocht, hierauf erkalten gelassen und mit kaltem Wasser, ohne dass die Feilspäne entfernt werden, aufgefüllt.

Das so hergestellte elektrolytische Bad hat eine unbegrenzte Dauer; es genügt ein kurzes Erhitzen unter Zusatz von geringen Mengen von Bromkali und Salmiak, um das etwa mit der Zeit trübe gewordene Bad wieder klar und gebrauchsfähig zu machen.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. — C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim. — D. R. P. No. 137 697. (Zusatz zum Patente 133 457.)

Das Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure wird dahin abgeändert, dass man die Salpetersäure anstatt bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Anwesenheit eines anderen sauren Elektrolyten der reduzierenden Wirkung des Stromes unterwirft.

Verfahren zum Herstellen lichtempfindlicher Selenzellen. — Otto v. Bronk in Berlin. — D. R. P. No. 137 800.

Die auf den Selenträger aufgezogenen Metalldrähte werden während des Auftragens des geschmolzenen Selens durch Gewichts- oder Federwirkung in gespanntem Zustande erhalten, derart, dass sie die ihnen anfänglich gegebene vollkommen parallele Lage unverändert beibehalten.

Galvanisches Doppelelement. — Hermann Bley in Ilmenau i. Th. — D. R. P. No. 138 227.

Es giebt galvanische Doppelelemente, bei welchen zwei in einander gesetzte und auf Spannung geschaltete Einzelelemente durch eine beiden Elementen gemeinsame doppelpolige Gefässelektrode aus Blei von einander getrennt sind. Die letztere ist nun in Kupfervitriollösung oder irgend einen sich ähnlich verhaltenden Elektrolyten eingesetzt, so dass sich eine als positive Polelektrode des äusseren Elementes dienende Schicht aus Kupfer oder anderen Metallen an der Aussenseite des Bleizylinders bildet, während die Innenseite desselben als negative Polelektrode des inneren Elementes dient.

Doppelwandiges Schutzgehäuse aus nicht leitendem Stoff für Sammlerelektroden. — Oskar Behrend in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 138 328.



Fig. 192.

Der die Elektrode aufnehmende, nur nach oben offene Behälter besitzt an zwei gegenüberliegenden Seiten parallel laufende Doppelwände, von denen die Aussenwände *b* mit den Innenwänden *a* an dem oberen und den seitlichen, jedoch nicht an den unteren Rändern mit einander fest verbunden sind, so dass zwischen ihnen schmale, nach unten offene, von dem Elektrolyten angefüllte Zwischenräume entstehen.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Karbonsäuren. — Dr. Martin Moest in Höchst a. M. — D. R. P. No. 138 442.

Das Verfahren zur Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden besteht darin, dass man die Salze von aliphatischen und solchen aromatischen Karbonsäuren, welche die Karboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette enthalten, bei Gegenwart anorganischer

Salze der Elektrolyse unterwirft. Als anorganische Salze können solche Salze nicht verwendet werden, welche, wie die Haloide und Nitrite, schädliche Produkte an der Anode liefern.

Der einmal gebildete Alkohol bleibt im Elektrolyten unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln im wesentlichen unverändert. Doch wird derselbe unter anderen Verhältnissen direkt zum entsprechenden Aldehyd bezw. Keton oxydiert, so dass dann der Alkohol nicht das Endprodukt, sondern hauptsächlich ein Zwischenprodukt darstellt.

Bei der Ausführung des Verfahrens hat man insbesondere Rücksicht auf die Natur, die Mengenverhältnisse sowie die Konzentration der einzelnen Bestandteile zu nehmen. Ferner sind von massgebendem Einflusse die Stromdichte, die Temperatur und endlich, ob der Elektrolyt dauernd neutral, alkalisch oder sauer gehalten wird. Die diesbezüglichen Verhältnisse sind in jedem einzelnen Falle besonders auszuprobieren und können im allgemeinen innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken. Der Prozess verläuft gleich günstig mit oder ohne Anwendung getrennter Elektrodenräume. Als Elektrodenmaterial eignet sich besonders Platin, doch sind als Kathode fast alle Metalle zu verwenden, als Anoden auch solche Leiter erster Klasse, die durch die Elektrolysenprodukte nicht wesentlich angegriffen werden.

Als organische Elektrolyse haben sich geeignet erwiesen sowohl die Salze der organischen ein- und mehrbasischen aliphatischen Karbonsäuren wie diejenigen aromatischen Karbonsäuren, welche die Karboxylgruppen in aliphatischen Seitenketten enthalten.

Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung. — Marcus Ruthenburg in Philadelphia. — D. R. P. No. 138 659.

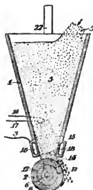


Fig. 193.

Die aus dem Aufschütttrichter 1 fallende Beschickung wird zwischen Trichterende und Transportwalze 2, welche sie aus der Heizzone entfernt, erhitzt. Zu diesem Zwecke werden das untere Trichterende und die Transportwalze zur Zu- und Ableitung des die Beschickung durchfliessenden elektrischen Stromes benutzt. In dem unteren Trichterende befindet sich ein Kanal 18 zur Aufnahme des Kühlwassers. Die Transportwalze 2 wird durch den Elektromotor 15 angetrieben.

Sammlerelektrode ohne Pastung, bestehend aus einer Bleiplatte mit dünnen Rippen oder Lamellen zu beiden Seiten derselben, welche durch Schnitte unterteilt sind. — Wilhelm Kraushaar und Bleiwerk Neumühl Morian & Cie. in Neumühl, Rheinl. — D. R. P. No. 138 794.

Die Elektrode hat in bekannter Weise einen plattenartigen Kern aus Blei mit dünnen Rippen oder Bleilamellen auf beiden Seiten, die an einzelnen Stellen durchschnitten oder tief eingeschnitten sind. Im Gegensatz zu den bekannten Elektroden dieser Art sind jedoch die Schnitte von zwei auf einander folgenden Lamellen oder Rippen um die Hälfte eines Lamellenteiles versetzt. Ferner sind die einzelnen Teile zweier auf einander folgender Lamellen oder Rippen durch zu ihnen senkrecht verlaufende, gleich hohe Rippen mit einander verbunden, welche den Schnitten in den Lamellen entsprechend ebenfalls in zwei benachbarten Reihen zu einander versetzt sind.

Ebenso können noch die Einschnitte der Rippen oder Lamellen auf beiden Seiten der Elektrode versetzt sein. Durch diese Anordnung wird die wirksame Oberfläche der Elektrode vergrössert und die Elektrode auch bei geringer Dicke der Kernplatte genügend versteift.

Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren und elektrische Gleichrichter für Wechselstrom mit Aluminiumelektroden. — Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 138 856.

Als Elektrolyt dient eine Lösung von organischen Calcium- oder Strontiumsalzen, welche zur Verhütung der Trübung oder Schlammbildung einen geringen Ueberschuss an freier Säure enthalten.

Vorrichtung zum Senken der Elektroden bei Tauchbatterien. — H. Th. Matthias Meyer und August Lwowsky in Hamburg. — D. R. P. No. 139 020.

Die Geschwindigkeit der sich senkenden Elektroden wird mit Hilfe eines durch ihr Gewicht betriebenen Uhrwerks mit Kugelregulator selbstthätig geregelt.

Verfahren zur Herstellung von Bleihydroxyd und schwerlöslichen Bleisalzen auf elektrolytischem Wege. — Dr. Wilhelm Hartmann in Mülheim a. Rh. — D. R. P. No. 139 068.

Zur Gewinnung von Bleihydroxyd auf elektrolytischem Wege aus metallischen Bleianoden stellt man, um die kathodische Abscheidung von schwammigem Metall und die dadurch hervorgerufene Verunreinigung des gebildeten Hydroxyds durch Metallschwamm zu vermeiden, die Kathode aus einem Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd her. Handelt es sich um die Darstellung von schwerlöslichen Bleisalzen, z. B. Bleiweiss, so werden Gase oder Säuren in entsprechender Menge eingeleitet oder zugefügt, also z. B. zur Darstellung von Bleiweiss die nötige Menge Kohlensäure eingeleitet.

ALLGEMEINES.

Die grossen Kraftmaschinen auf der Ausstellung in St. Louis. Die Kraftmaschinen, welche auf der Weltausstellung in St. Louis in der Maschinenhalle in Betrieb gesetzt werden, um die elektrischen und anderen Maschinen zu treiben, werden im ganzen etwa 40000 PS umfassen, und fast die Hälfte dieser Maschinen wird aus dem Auslande stammen. Amerika selbst wird nur mit verhältnismässig kleinen Maschinen vertreten sein, da, ganz entsprechend den amerikanischen Grundsätzen, sie ihre Einrichtungen stets dann schaffen, dass möglichst viel Erzeugnisse derselben Art mit demselben Werkzeug hergestellt werden können.

Die grösste Antriebsmaschine wird englischen Ursprunges, eine 3000 PS-Dampfturbine von Greenwood & Batley in Leeds, sein; die grössten liegenden Dampfmaschinen werden zwei von je 2500 PS sein, und zwar eine italienische von Franco Tosi in Legnano und eine belgische von Carels Frères in Gent. Die Nürnberg-Augsburger Maschinenfabrik stellt ebenfalls eine 2500 PS-Dampfmaschine, nämlich eine aufrechtstehende mit dreifacher Expansion aus.

Die grösste schnellaufende Dampfmaschine wird Frankreich aufstellen, und zwar die Firma Delaunay-Belleville in St. Denis. Diese leistet 1500 PS bei 325 Umdrehungen in der Minute und wird gleichzeitig mit dem dazu gehörigen Kessel ausgestellt. Eine ähnliche Maschine von 1200 PS kommt aus England von Willians & Robinson, Rugby. Eine 1000 PS-Tandem-Dampfmaschine mit gekuppelter Dynamo wird von Mülhausen i. Els. hinüber gesendet werden.

Im Bau von Gaskraftmaschinen ist man in Amerika weit zurück, und die in St. Louis in Betrieb befindlichen Riesen dieser Art werden sicher ganz besonderes Erstaunen hervorrufen. Die belgische Firma Société Anonyme John Coeckerill in Seraing wird eine 3000 PS-Gaskraftmaschine in Betrieb setzen, welche die grösste Gasmaschine ist, die bisher angeführt worden ist. Die Maschine hat zwei Cylinder von 1300 mm Durchmesser, der Hub beträgt 1400 mm. Das Schwungrad dieser mit 85 Umdrehungen in der Minute laufenden Maschine misst 8 m im Durchmesser, die Grundplatte ist 24 m lang.

Diese Maschine wird jedoch in kurzem von der Deutzer Fabrik geschlagen werden, indem diese den Bau von 6000 PS-Gasmaschinen vorbereitet.

Eine Gasmaschine von ebenfalls riesigen Abmessungen wird die Augsburg-Nürnberger Maschinenbauanstalt in Betrieb setzen, welche bei 92 Umdrehungen 1800 PS leistet und ein Schwungrad von $5^1/_2$ m Durchmesser hat. Borsig in Tegel stellt ebenfalls eine riesige Gasmaschine nach der Oechelhäuser Type von 1600 PS in Betrieb, welche mit Generator-Gas und einem Pintsch'schen Generator, der für 2400 PS genügt, getrieben werden wird.

Vom Kurzschluss. In Ungarn sind die Behörden mit dem Wesen dieses Undings noch nicht ganz im Reinen, und ist es daher, wie die »Köln. Ztg.« mitteilt, zu ergötzlichen Missverständnissen gekommen. Eine Verwaltungskommission hatte z. B. in einer Provinzstadt eine neue Betriebsanlage zu untersuchen, fand alles in Ordnung und bat schliesslich nach dem Vorzeigen des Kurzschlusses. Es kostete dem Leiter der Betriebsanlage grosse Mühe, die Herren davon zu überzeugen, dass sie ebensogut die Vorführung einer Kesselexplosion verlangen könnten. Noch heiterer ist die Verordnung des Polizeihauptmanns einer ungarischen Stadt, der nach einem Warenhausbrand den Gebrauch des Kurzschlusses ein für allemal untersagte.

Kraftübertragung bei 120 000 Volt. Nach dem »Western Electrician« von Chicago wird mitgeteilt, dass im Worcester Polytechnic Institute ein interessantes Experiment kürzlich ausgeführt wurde. Der 500 000 Volt-Umformer der Schule, welcher im Hochspannungs-Laboratorium, etwa 1000 Fuss vom Vortrags-Raum entfernt ist, wurde mit Strom versehen, welcher durch die Instrumente von der Schalttafel des Hörsaals abgenommen wurde. Dieser Umformer wurde durch den Vortragenden so reguliert, dass er einen Strom von 120 000 Volt Spannung bei 60 Perioden per Sekunde auf eine eiserne Drahtleitung, welche zu dem Hörsaal führte, lieferte, von wo aus derselbe auf schwachen Drähten zu einem anderen Umformer in der elektrischen Ingenieur-Abteilung, welche seitwärts sich befand, übertragen wurde. Dieser zweite Transformator diente zur Reduzierung der Spannung auf einen Wert, welcher in der Primärwindung eines Drehumformers von etwa 10 PS. auf dem Lehrtisch verwendet werden konnte. Dieser Drehumformer wurde synchronisiert und arbeitete auf der Leitung mit einer Belastung von Glühlampen auf dem direkten Sekundärstromkreis. Das Experiment war besonders interessant, da wahrscheinlich zum ersten Mal eine Kraft bei 120 000 Volt Spannung übertragen wurde. F. v. S.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Loepper, Alfred. Das Studium der Chemie, nebst einem Anhange, enthaltend im Auszuge die Prüfungsordnungen für Chemiker auf schweizer und österreichischen Hochschulen mit deutscher Unterrichtssprache und ein Verzeichnis der Universitäten und technischen Hochschulen des deutschen Reiches, der deutschen Schweiz und Deutsch-Oesterreichs. Wien, Pest, Leipzig, A. Hartleben's Verlag. Preis M. 1,50.

Das vorliegende Werk enthält eine Menge von wissenswerten Thatsachen für denjenigen, der sich dem Studium der Chemie zu widmen gedenkt. Allerdings wird es den wirklichen und praktischen Verhältnissen nur teilweise gerecht. So sind, um nur einige Punkte anzuführen, die Kosten des Studiums nirgends in einwandsfreier Weise dargestellt, ausserdem fehlen bei der Aufzählung der Schattenseiten des Berufs die bekannten Anstellungsverträge und ihre Folgen für die Laufbahn des Chemikers etc. etc.

Blücher, H. Auskunftsbuch für die chemische Industrie. II. Jahrgang 1903. Wittenberg, Verlag von Herrosé & Ziemsen. 67 Bogen Umfang. Preis in Leinen gebunden M. 6,—.

Das Blücher'sche Auskunftsbuch stellt sich die Aufgabe, das grosse Gebiet der Chemie und chemischen Technik soweit zusammenzufassen, dass es dem Nachschlagenden ermöglicht, sich über alle ihm selbst ferner stehenden Spezialgebiete zu informieren und das zu

rekapitulieren, was dem Chemiker sonst bei der Mannigfaltigkeit der Einzelzweige seiner Wissenschaft garnicht gegenwärtig bleiben kann; letzteres gilt besonders auch von Neuerungen, die berücksichtigt wurden, sowelt sie sich praktisch bewährt haben und soweit zuverlässige Angaben darüber zu erhalten waren.

In rein alphabetischer Anordnung und kurzer prägnanter Darstellung berücksichtigt das Buch, nach grossen Schlagwortgruppen geordnet, alle für die chemische Industrie sowie für den praktischen Gebrauch im chemischen Laboratorium wichtigeren Stoffe und Produkte, weiter die Materialien zu ihrer Erzeugung, dann die Fabrikationsmaschinen und Apparate, Untersuchungsinstrumente, Gerätschaften u. s. w.

Bei den einzelnen Artikeln sind, soweit thunlich, die Formeln, Atom- bezw. Molekulargewichte, die wichtigen und üblichen Darstellungsmethoden mit den Reaktionsgleichungen, spez. Gewichte, Schmelz- und Siedepunkte, Lösungskoëffizienten, thermo- und elektrochemische Daten, tabellarische Uebersichten u. s. w. verzeichnet — alles nach Möglichkeit dem derzeitigen Stande der Technik angepasst. Schliesslich dürfte sich die Angabe der jeweilig für die einzelnen Chemikalien, Apparate und Utensilien geltenden Preise als besonders wertvoll erweisen.

Als eine der beachtenswertesten Neuerungen nennen wir, dass, soweit angängig, bei den wichtigeren Artikeln die technischen Prüfungsmethoden eingefügt worden sind.

Schmidt-Hennigker, Friedr. Elektrotechnikers litterarisches Auskunftsbuch der Jahre 1894 bis 1903. Mit Schlagwortregister. 7. ergänzte Auflage. Leipzig 1903, Verlag von Oskar Leiner. Preis M. 1,25.

Wir haben bereits bei früheren Besprechungen auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen und können das damals Gesagte nur wiederholen. Dasselbe bildet eine sehr sorgfältig durchgeführte Zusammenstellung aller Publikationen auf dem Gebiete der Elektrotechnik und auch der Elektrochemie in dem genannten Zeitraum und ist als Nachschlagewerk sehr wertvoll.

Foerhland, Dr. phil. P. Grundriss der reinen und angewandten Elektrochemie. Mit 59 Figuren im Text. Halle a. S., Verlag von Wilhelm Knapp. 1903. Preis M. 5,—.

In dem vorliegenden Werke ist derjenige Teil, welcher die angewandte Elektrochemie enthält, gegenüber dem, welcher von der sogenannten reinen oder, wie es vielleicht richtiger hiesse, theoretischen Elektrochemie handelt, entschieden zu kurz gekommen. Während der letztere, also der theoretische Teil nicht weniger als 234 Seiten umfasst, ist der erstere auf 29 Seiten abgehandelt! Abgesehen davon, dass demnach der Titel des Buches die an den Inhalt gestellten Erwartungen nur unvollkommen rechtfertigt, ist speziell in dem zweiten Teile nur eine recht lückenhafte Darstellung dessen, was die elektrochemische Technik leistet, gegeben. Es sei in dieser Beziehung nur erwähnt, dass wichtige Prozesse, wie z. B. die Elektrometallurgie des Eisens, die Darstellung des Schwefelkohlenstoffes auf elektrochemischem Wege u. s. w. überhaupt ganz fehlen. Ausserdem ist auch dieser Abschnitt, besonders in der Einleitung, reichhaltig mit theoretischen Kalkulationen durchsetzt, die für die Praxis zum Teil recht wenig Wert haben. Die Einteilung in anodische Prozesse, denen gegenüber wir die kathodischen vergeblich suchten, ist auch eine recht sonderbare und erinnert an die Klassifikations-Bestrebungen vergangener Perioden der naturwissenschaftlichen Forschungen, an Perioden, die durch die Aufstellung von Linnée's Pflanzensystem in entwicklungsgeschichtlicher Hinsicht am besten, aber zugleich auch am unglückseligsten, charakterisiert sind. Sehr wenig befriedigend sind auch die Kapitel über primäre und sekundäre Elemente, und besonders bei letzteren hätte die Priorität Jungners gegenüber Edison anlässlich des nach dem letzteren genannten Akkumulators wenigstens Erwähnung verdient.

Besser gelungen als der zweite Teil ist dem Verfasser der erste, wennschon man sich auch hier sogleich gegen den ersten Satz, der die Definition der Elektrochemie enthält, wenden muss, der keine vollständige und vor allem keine unanfechtbare Erläuterungen des Begriffes der Elektrochemie enthält. Insbesondere geht aus dieser Definition absolut nicht hervor, dass der elektrische Strom geradezu das auslösende Moment chemischer Wirkungen in den meisten Erscheinungen darstellt, die wir als elektrochemische bezeichnen, und dass umgekehrt die chemischen Vorgänge die Ursache elektrischer sein können. Im übrigen aber muss konstatiert werden, dass die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie, welche, wie bereits erwähnt, den grössten Teil des Werkes füllen, in klarer und deutlicher Weise abgehandelt sind, und dass die neuesten Fortschritte der theoretischen Erkenntnis vollständig einbezogen wurden. Es wird daher das Werk für alle diejenigen, die sich mit den modernen Theorieen der Elektrochemie bekannt machen wollen, ein guter und hinreichend ausführlicher, wegen der Klarheit der Diktion und des logischen Aufbaues der Darstellung sogar ein empfehlenswerter Führer sein.

Wagner, Julius. Ueber den Anfangsunterricht in der Chemie. Nach der am 28. Februar 1903 in der Aula zu Leipzig gehaltenen Antrittsvorlesung. Leipzig 1903, Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 1,20.

Bisean, Wilh., Direktor des städt. Elektrotechnikums in Teplitz. **Was ist Elektrizität?** Eine Studie über das Wesen der Elektrizität. Verlag von Hachmeister & Thal in Leipzig. Preis M. 1,50.

Rauter, Dr. Gust. Allgemeine chemische Technologie. G. J. Göschen'sche Verlagbuchhdlg., Leipzig. Preis geb. 80 Pfg.

Décombe, L. La compressibilité des gaz réels (Collection Scientia). C. Naud, Editeur, 3, Rue Racine, Paris. Preis 2 fr.

Ozard, Élisée, Chimiste industriel. **La practique des fermentations industrielles.** 2 Figuren (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Verlag von Gauthier-Villars, Paris. Broschiert 2 fr. 50 c., kartonniert 3 fr.

Guillet, Léon, Docteur és sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures, Professeur de Technologie chimique au Collège libre des Sciences sociales. **L'Industrie des métalloïdes et de leurs dérivés.** 18 Figuren (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Verlag von Gauthier-Villars, Paris. Broschiert 2 fr. 50 c., kartonniert 3 fr.

Krauss, A., dipl. Hütten-Ingenieur. **Eisenhüttenkunde.** 2 Bände. G. J. Göschen'sche Verlagsbuchhdlg., Leipzig. Preis pro Band 80 Pfg.

In den beiden Bändchen über Eisenhüttenkunde, welche für Studierende, sowie zum Selbststudium bestimmt sind, werden in gedrängter Form an Hand von Zeichnungen und Photographieen die Eigenschaften sowohl wie die Erzeugung des Roh- und Schmiedeisens erläutert. Der Verfasser erwähnt dabei auch die Anlagekosten und die hauptsächlichsten Konstruktionsregeln für den Entwurf der Apparate, doch ist bei eingehenderem Studium die Benützung der angegebenen Litteratur erforderlich.

May, Dr. Oscar, Ingenieur, Frankfurt a. M. **Anweisung für die Behandlung elektrischer Licht- und Kraft-Anlagen.** Ladenpreis geb. 75 Pf., geh. 60 Pf.

Das kleine Buch behandelt in gedrängter Kürze und gemeinfasslicher Darstellung die Anforderungen, welche

sich aus den Sicherheits-Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker und aus den Vorsichts-Bedingungen der Feuerversicherungs-Gesellschaften für die Behandlung elektrischer Licht- und Kraft-Anlagen beim Gebrauche ergeben und ist zur Belehrung des Publikums bestimmt. Es betont namentlich, dass alle über den normalen Gebrauch solcher Anlagen hinausgehenden Eingriffe unstatthaft sind und dass insbesondere alle Arbeiten, wie Reparaturen, Erweiterungen, Veränderungen, einem Installateur übertragen werden müssen, falls nicht der Besitzer der Anlage über ein fachmässig gebildetes und erfahrenes Installationspersonal verfügt.

Spiegel, Dr. Leopold, Privatdozent an der Universität Berlin. **Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen.** Mit eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1903. Preis geh. M. 20,—, geb. M. 22,—.

Es mag etwas über zehn Jahre her sein, als auf der Naturforscherversammlung Curtius den Ausspruch tat, dass das von ihm dargestellte Hydrazin den Ausgangspunkt einer Gruppe von Verbindungen darstelle, deren Zahl eine unendlich grosse sei, und dass wir vielleicht bald das Recht haben, ebenso wie von einer Chemie des Kohlenstoffs von einer solchen des Stickstoffs zu reden. Wenn sich nun auch dieser Ausspruch nicht ganz erfüllt hat, so enthält er doch eine grosse Wahrheit, eine Wahrheit, die bislang viel zu wenig gewürdigt worden ist. Ebenso wie man sich erst in jüngster Zeit darüber klar wurde, dass der Stickstoff in nicht minderem Masse als der Sauerstoff den Namen einer »Lebensluft« verdiene, und wie man sich erst seit kurzem bemüht, die ungeheuren Stickstoffmengen der Luft in eine praktisch verwertbare Form überzuführen, so ist man auch erst vor noch nicht allzulanger Zeit dazu gelangt, die Rolle des Stickstoffs in der organischen Chemie richtig zu würdigen. Es ist daher sicher ein ausserordentlich verdienstvolles Unternehmen, wenn der Verfasser des vorliegenden Werkes alles das zusammenstellt, was wir als »Stickstoffverbindungen« bezeichnen können. Es muss gleich von vornherein hervorgehoben werden, dass ein wesentlicher Vorzug des Werkes in der ausserordentlich klaren und übersichtlichen Anordnung des reichhaltigen Stoffes besteht, wodurch es ermöglicht ist, jede gewünschte Verbindung leicht und mit Sicherheit aufzufinden. Das Werk verdient umsomehr ein zeitgemässes genannt zu werden, als wir zweifellos am Anfange einer Entwickelung stehen, die durch die Arbeiten von Erlwein und Frank eingeleitet worden ist und die in nächster Zeit bedeutende Dimensionen annehmen dürfte, umsomehr, da sich zweifellos die Arbeiten der Chemiker von nun an mehr als bisher der Chemie des Stickstoffs zuwenden werden. Durch eben diese erwähnten und noch einige andere Arbeiten ist das Buch in dem Momente, wo wir dies schreiben, bereits etwas überholt, und dieselben sind darin nicht mehr in dem gebührenden Masse berücksichtigt. Aber gerade diese Verhältnisse, weit entfernt, einen Fehler darzustellen, sind im Gegenteil ein Grund für uns, die Anschaffung des Werkes aufs angelegentlichste zu empfehlen, denn sie zeigen, dass wir an einem Wendepunkte stehen, an dem die Forschung eine neue Richtung nehmen wird, und gerade mit Rücksicht auf diese neue Richtung ist ein Werk, das alles bisher auf den Stickstoff bekannte in zusammenfassender und übersichtlicher Form enthält, im vollsten Sinne des Wortes ein Bedürfnis.

Tammann, Gustav, O. Oe. Prof. an der Universität zu Göttingen. **Kristallisieren und Schmelzen.** Ein Beitrag zur Lehre der Aenderungen des Aggregatzustandes. Mit 88 Abbildungen. Leipzig. Verlag von Johann Ambrosius Barth. 1903. Preis geh. M. 8,—, geh. M. 9,—.

Das Gebiet des Kristallisierens und Schmelzens ist bisher in verhältnismässig geringem Masse Gegenstand der wissenschaftlichen Erforschung gewesen, und man kann ruhig behaupten, dass seit Berzelius und seinen Schülern eigentlich neue Thatsachen nicht gefunden worden sind. Wenn auch das vorliegende Werk solche Thatsachen, die den Kern der Sache treffen, die uns also über die letzten Ursachen der Erscheinungen Aufschluss geben, vermissen lässt, so hat es doch den unbestreitbaren Vorzug, die Bahnen gezeigt zu haben, in denen sich die wissenschaftliche Forschung bewegen kann. Es hat den weiteren Vorzug, die ganze Summe des bisherigen und des darin neu niedergelegten Wissens in systematischer Anordnung zu bringen. Das Ganze ist weit davon entfernt, bereits angeschlossen zu sein, und es stellt, wie der Verfasser selbst sagt, nur einen Ruhepunkt dar. Es sei deshalb auch der Beachtung aller derjenigen empfohlen, die sich über den gegenwärtigen Stand der Frage unterrichten oder selbst wissenschaftlich in derselben thätig sein wollen.

GESCHÄFTLICHES.

Nürnberg. Die Firma Akkumulatoren-Werke Thalkirchen-München, Patent Kerauuel-Hesse, G. m. b. H., ist erloschen. Die Vertretungsbefugnis der Liquidatoren ist beendet.

Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke Aktiengesellschaft vorm W. A. Boese & Co., Berlin. In Frankfurt a. M., Moselstr. 10, ist ein Zweigbureau errichtet worden, mit dessen Leitung der Prokurist Herr Krohne betraut wurde.

Bern. Schweizerische Gesellschaft für elektrochemische Industrie. Die Generalversammlung genehmigte die Fusion mit der Elektrizitätsgesellschaft Lonza und beschloss demzufolge Auflösung der Gesellschaft.

Nordhausen. In der Sitzung des Bezirksausschusses des Regierungsbezirks Erfurt wurde der Antrag des Herrn Bergwerksbesitzers Zimmer in Wilhelmshöhe bei Kassel, betr. Erteilung der Genehmigung zur Errichtung einer Kalifabrik bei Kleinfurra, angenommen.

Hannover. Die Alkaliwerke Ronnenberg erhielten vom Bezirksausschuss die Konzession zum Bau einer Clorkaliumfabrik.

Adolph Hohnholz, Rheydt. Das Kabelwerk Rheydt Aktiengesellschaft hat das Geschäft des Herrn Adolph Hohnholz, Fabrik aller Sorten isolierter Leitungen, Kabel, Schnüre, Drahtzieherei und Gummifabrik käuflich erworben.

Neue Kabel- und Akkumulatorenfabrik in Belgien. Unter dem Namen Société anonyme des manufactures de cables, accumulateurs et appareils électriques ist in Seuesse eine Gesellschaft zur Herstellung von Kabeln, elektrischen Akkumulatoren u. s. w. gegründet worden.

Volt-Ampère-Gesellschaft Fleischmann & Co, Frankfurt a. M. Gesellschafter der neuen Firma sind der Kaufmann Herr August Fleischmann und der Ingenieur Herr Adalbert Fleischmann.

Zollbehandlung von Kollektorbürsten. Es bestehen Meinungsverschiedenheiten über die Zollbehandlung von Kollektorbürsten, welche aus graphithaltiger, plastischer Kohle unter Zusatz von Kautschuklösung u. s. w. hergestellt sind. Ein Teil dieser Ware ist auf elektrolytischem Wege verkupfert und wird daher allgemein schon wegen dieser Metallverbindung der No 13g des Zolltarifs zum Satze von 30 Mark für den Doppelzentner angewiesen. Nicht verkupferte Kollektorbürsten dieser Art sind dagegen bisher von einzelnen preussischen Zollstellen, abweichend von dem in anderen Bundesstaaten üblichen Verfahren, als Blöcke bezw. Platten aus plastischer Kohle nach No. 13 des Tarifs zum Satze von 3 Mark für den Doppelzentner verzollt worden. Zur Herbeiführung eines einheitlichen Verfahrens bestimme ich, dass künftig auch die nicht verkupferten Kollektorbürsten nach No. 13g des Zolltarifs zum Satze von 30 M. für den Doppelzentner zu verzollen sind. (Erlass des preussischen Finanzministers.)

Akkumulatorenfabrik Akt.-Ges., Berlin. — Akkumulatorenwerke System Pollak, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. Das Anerbieten der Akkumulatorenfabrik Akt.-Ges. Berlin, betreffend Ankauf von Aktien der Akkumulatorenwerke Pollak haben, wie der »B. B. C.« hört, die Besitzer von mehr als $^{9}/_{10}$ des Aktienkapitals der zuletzt genannten Gesellschaft angenommen.

Dr. Heinrich Göckel in Berlin W., Königgrätzerstr. 19, hat das Institut Dr. Sauer und Dr. Göckel, das wir in Jahrgang 1901, S. 213, unserer Zeitschrift besprochen haben, übernommen und führt dasselbe unter seinem eigenen Namen weiter. Das Institut (physikalisch-chemisches Institut) gibt in zwangloser Reihenfolge Nachrichten heraus, von denen No. 2 erschienen ist, die auf Verlangen Interessenten gern zugesandt wird und Abhandlungen über Verbesserungen an Apparaten zur Titration, Prüfung von Messinstrumenten, Reagentien usw. enthält.

Halle a. S. N. Gressler, Fabrik technisch-chemischer Apparate. Die Prokura des Herrn Dr. Eduard Luhmann ist erloschen. Dem Kaufmann Herrn Ernst Nagel in Halle a. S. ist Prokura erteilt.

Eingesandte Preislisten:

Akkumulatorenwerke Zinnemann & Co., Berlin NW. 5, Stendalerstr. 4. Liste über Akkumulatoren für transportablen Betrieb. Dieselbe enthält eine grosse Anzahl von Typen für die verschiedensten Zwecke, darunter solche für tragbare Beleuchtungsgegenstände, Automobilen usw. usw.

C. Conradty, Fabrik elektrischer und galvanischer Kohlen in Nürnberg. Die prachtvoll und originell ausgestattete Liste erstreckt sich auf Beleuchtungskohlen, Kohlen-Elektroden, galvanische Kohlen, Kohlenstifte für Elemente, Kohlen für elektrische Schweisszwecke, Kohlenschleifkontakte, Mikrophon-Kohlen und Kohlenfabrikate verschiedener Art. Dieselbe sei der Beachtung unserer Leser bestens empfohlen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Erteilungen.

Kl. 21b. 146307. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für Primär- und Sekundär-Elemente unter Verwendung loser Metallstücke. W. Heinrich Roth, Solingen, fl. Industriestr. 1.

Kl. 21d. 146311. Einrichtung zur Verhinderung der Ueberladung von Sammlerbatterien. Adolf Ackermann, Frankfurt a. M., Niddastr. 109.

Kl. 40a. 146503. Verfahren zur Herstellung von metallisch reinem Thorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21a. 146593. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Jose Batle y Hernandes, Eduardo Mier y Miura, Luis de la Pena y Brana u. Jose Benito Ortega, Madrid.

Kl. 21g. 146628. Elektrolytischer Unterbrecher. Elektrotechnisches Laboratorium Aschaffenburg, Spezialfabrik von Röntgen-Apparaten. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 40a. 146669. Amalgamiervorrichtung, bei welcher der goldführende Schlamm in offenen Trögen excentrisch gelagerte und mit Längsrippen oder Schaufeln versehene amalgamierte Kupfertrommeln treibt und durch an den Boden der einzelnen Tröge angeordnete Quecksilbermassen amalgamiert wird. John L. Hill, Denver, V. St. A.

Kl. 48d. 146437. Vorrichtung zum Aetzen von Metallplatten usw. Johann Axel Holström, Rom.

Kl. 48a. 146608. Zirkulationsvorrichtung für hintereinander geschaltete elektrolytische Bäder zur Herstellung galvanischer Niederschläge. Paul Ernst Preschlin, Schladern a. d. Sieg.

Kl. 12h. 146965. Elektrolytischer Apparat. Francis Edward Elmore, London.

Kl. 40a. 146945. Verfahren zum Auslaugen von gemahlenen Zinnschlacken, Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. (Dr. Brandenburg & Weyland, Kempen a. Rh.)

Kl. 85a. 146997. Verfahren zum Reinigen und Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft. Hermann Koschmieder, Charlottenburg, Stuttgarterplatz 4.

Kl. 21b. 147468. Polelektrode für Akkumulatoren mit der aktiven Masse beigemischtem Graphit. Thomas A. Edison, Lyeewellyn Park, V. St. A.

Kl. 21b. 147659. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten aus Bleioxydmasse. Dr. Hippolite Celestre u. Chevalier Francesco Gondrand, Mailand.

Kl. 21h. 147582. Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke. Charles Albert Keller, Paris.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 207501. Schmelzofen für Porzellan u. dgl. hauptsächlich für zahnärztliche Zwecke, aus einem die Leitungsdrähte mit Asbestschicht umschliessenden und mit einer Vorwärmerplatte versehenen Aussenmantel und einem auswechselbaren Innenmantel aus Chamotte oder dgl. Düsseldorfer Dental-Gesellschaft, Ehrlich & Schnass, Düsseldorf.

Kl. 21h. 207758. Mit einem in Isoliermasse eingebetteten Nickelblechband als Leiter des elektrischen Stromes spiralförmig umwickelter Heizkörper. Ludwig Lutz, Bludenz.

Kl. 21b. 208272. Mit gasdurchlässigen und zugleich säurebeständigen Substanzen gefüllter Filtrierverschluss für Akkumulatoren. Hermann Rathgens, Witten a. d. Ruhr.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 10. Januar 1904.

ÜBER DIE BEI DER ELEKTROLYSE VON SALZEN ABSORBIERTE WÄRME UND DAS PRINZIP DER MAXIMALEN ARBEIT.

Von *D. Tommasi.*

1. Wenn man eine Lösung, welche ein Molekül Silbernitrat, 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Moleküle Kupfernitrat und 100 Moleküle Wasser enthält, elektrolysiert, so tritt eine Zersetzung des Kupfernitrats bekanntlich erst dann ein[1]), wenn in der Lösung etwas mehr als 30 $(NO_3)_2$ Cu auf NO_3 Ag vorhanden ist. Wenn man den Gehalt an Kupfernitrat noch weiter erhöht, so kommt man schliesslich zu einem Punkte, wo der Niederschlag auf jedes Atom Kupfer zwei Atome Silber enthält.

Wenn in der Lösung 2 Moleküle Silbernitrat und 87 Moleküle Kupfernitrat vorhanden sind, so erhält man als Produkt der Elektrolyse ein Atom Silber und ein Atom Kupfer.

Nun müsste nach dem Sprague'schen Gesetze[2]), welches das reziproke zum Prinzip der maximalen Arbeit darstellt, das Silbernitrat zunächst zersetzt werden und dann das Kupfernitrat, weil die Zersetzungswärme dieser Verbindung [52,3 Kal.[3])] die Zersetzungswärme einer gleichwertigen Menge Silbernitrat [$2\ NO_3Ag = 17,4$ Kal.[4])] übersteigt; und doch haben wir eben gesehen, dass die Zusammensetzung des Metallniederschlages je nach dem Gehalt an Kupfernitrat und Silbernitrat in der der Elektrolyse ausgesetzten Lösung variierte.

2. Nach den thermischen Daten müsste, wenn eine Lösung von Kaliumchlorat der gleichzeitigen Einwirkung von elektrolytischem Wasserstoff und Sauerstoff ausgesetzt wird, eher eine Reduktion als eine Oxydation stattfinden. Die Reduktion des Chlorats entwickelt nämlich

$ClO_3K + 3\,H_2 = ClK + 3\,H_2O$ . . 224,4 Kal.,

während bei der Oxydation

$ClO_3K + O = ClO_4K$ . . . . . . 17,6 Kal.

frei werden. Und doch beweist der Versuch, dass das Chlorat sich in Perchlorat[5]) umwandelt.

3. Wenn man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) mit Schwefelsäure an-

---

[1]) Siehe D. Tommasi, Traité d'Elektrochimie S. 25.

[2]) Die an den Elektroden frei werdenden Substanzen sind diejenigen, die beim Freiwerden am wenigsten specifische Energie absorbieren.

[3]) und [4]) Die Bildungswärmen nach dem Tommasi'schen Gesetz der thermischen Konstanten berechnet.

[5]) Siehe D. Tommasi, Traité d'Electrochimie, p. 33.

säuert, so erhält man am negativen Pole infolge der Zersetzung des Wassers eine Entwicklung von Wasserstoff, während eine Reduktion des Superoxyds nicht stattfindet. Wie kann man nun erklären, dass der elektrolytische Wasserstoff, der doch eine Menge Körper reduziert, deren Zersetzung Wärme absorbiert, auf das Superoxyd des Wasserstoffs keinen Einfluss hat, dessen Zersetzung vielmehr mit Entwicklung von Wärme stattfindet?

Mit anderen Worten, warum zersetzt der Strom lieber das Wasser, dessen Zersetzungswärme — 69 Kal. beträgt, als auf das Wasserstoffsuperoxyd einzuwirken, dessen Zersetzungswärme + 21,6 Kal. ausmacht?

4. Wir haben eine ähnliche Erscheinung an folgendem Element festgestellt[6]):

Zink, angesauertes Wasser; poröses Gefäss, Wasserstoffsuperoxyd mit Zufügung eines Tropfens Kupfersulfatlösung, Platin.

Bei diesem System tritt nämlich der Kupferniederschlag auf Platin auf, sobald der Strom geschlossen wird und lange bevor das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt worden ist.

Man beobachtet also in diesem Falle die seltsame Erscheinung, dass der von der Zersetzung des Wassers herrührende Wasserstoff lieber das Kupfersulfat reduziert, eine exothermische Verbindung, deren Zersetzung daher Wärme absorbiert, als das Wasserstoffsuperoxyd, eine endothermische Verbindung, deren Zersetzung vielmehr mit Wärmeentwicklung stattfindet.

Aus der Gesamtheit dieser Untersuchung lassen sich folgende Gesetze ableiten:

1. Wenn ein Körper zwei chemischen Einwirkungen ausgesetzt wird, so tritt die Reaktion, welche die grösste Wärme entwickelt, mit Vorliebe ein, vorausgesetzt, dass sie sich einleiten lässt.

2. Von zwei chemischen Reaktionen tritt diejenige, welche zu ihrer Einleitung das Mindestmass an Wärme oder Energie erfordert, stets mit Vorliebe ein, selbst wenn sie weniger Wärme als die andere Reaktion entwickelt.

Aus dem eben Dargelegten ergiebt sich, dass das Prinzip der maximalen Arbeit durchaus unzutreffend ist und dass es aus diesem Grunde zu wünschen wäre, wenn man es durch ein neues Prinzip ersetzte, das der Erfahrung besser entspräche. Dieses neue thermochemische Prinzip, welches wir das Prinzip der minimalen Arbeit zu nennen vorschlagen, würde dann folgendermassen auszusprechen sein:

Diejenige chemische Reaktion, welche zu ihrer Einleitung das Mindestmass von Energie[7]) erfordert, tritt stets mit Vorliebe ein, ganz abgesehen von der Wärmemenge, welche diese Reaktion, sobald sie einmal eingeleitet ist, entwickelt oder absorbiert.

[6]) Ebendaselbst, p. 526.

[7]) Wärme-, Licht-, elektrische Energie etc. etc.

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER NITROKÖRPER DER NAPHTHALIN-, ANTHRACEN- UND PHENANTHRENREIHE.

Von *Joh. Möller.* (Schluss.)

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahl: 0,1205 g Substanz gab 19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 750 mm = 17,57 % N. Die Formel $C_{10}H_{10}N_2$ verlangt 17,72 % N.

In ganz analoger Weise lieferte das 1,8-Dinitronaphthalin bei der elektrochemischen Reduktion in eisessig-schwefelsaurer Lösung mittelst Bleikathode das zugehörige Diamin vom F. P. 66—67° mit vollkommen denselben Eigenschaften, welche das auf rein chemischem Wege aus 1.8-Dinitronaphthalin mittelst Jodphosphor und Wasser[14]) erhältliche zeigt.

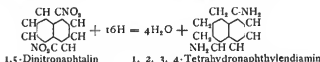
Die weitere Reduktion der Naphthylendiamine kann, wie Bamberger und Abrahall[15]) gezeigt haben, zu den Tetrahydronaphthylendiaminen führen. So konnte aus 1,5-Naphthylendiamin beispielsweise durch

[14]) K. Meyer und Müller, ibid., ferner De Aguiar Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 7, 309.

[15]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 22, 944.

Einwirkung von Natrium auf eine Lösung desselben in Fuselöl das betreffende Tetrahydroderivat in Form glasglänzender Prismen, F. P. 77°, erhalten werden.

Eine Reihe von Versuchen, welche die Erzielung des letzteren Körpers durch elektrochemische Reduktion des 1,5 - Dinitronaphtalin bezweckten,



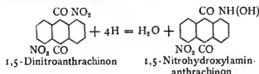
1,5-Dinitronaphtalin 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthylendiamin

schlugen fehl. Ich erhielt in eisessig-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung verschiedener Kathoden und Zuführung der theoretisch benötigten Strommenge in keinem Falle das 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthylendiamin.

2. Elektrochemische Reduktion des 1,5 - Dinitroanthrachinon.

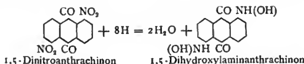
Die elektrochemische Reduktion des 1,5 - Dinitroanthrachinon zum Diamin führte ich bereits früher in eisessig-schwefelsaurer Lösung mittelst Platinkathoden durch[16]). Es war nun ferner von Interesse, durch elektrochemische Reduktion die Bildung von Zwischenstufen, etwa des 1,5-Nitroamidoanthrachinon, 1,5 - Nitrohydroxylaminanthrachinon und 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon, zu erzielen.

Das 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon konnte auf rein chemischem Wege durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine alkoholische Lösung des Dinitrokörpers von Gattermann und Schmidt[17]) erhalten werden,



1,5-Dinitroanthrachinon 1,5-Nitrohydroxylamin-anthrachinon

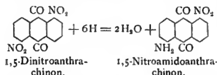
ebenso der Dihydroxylaminkörper durch Reduktion mittelst alkalischer Zinnchlorürlösung.



1,5-Dinitroanthrachinon 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon

Die elektrochemische Darstellung gelang mir weder in saurer Lösung noch alkalischer Suspension mittelst Ruhrvorrichtung unter Verwendung verschiedener Kathoden, es resultierte neben farbstoffartigen Körpern stets nur 1,5-Diamidoanthrachinon.

Ebensowenig führte die Reduktion zum 1,5-Nitroamidoanthrachinon zum Ziele,



1,5-Dinitroanthrachinon. 1,5-Nitroamidoanthrachinon.

in eisessig - schwefelsaurer Lösung mittelst Bleikathode resultierte im wesentlichen der Diamidokörper.

3. Elektrochemische Reduktion des 2 - Nitrophenanthrenchinon.

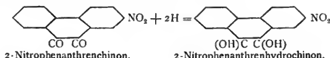
Das für die Reduktion benötigte Nitrophenanthrenchinon stellte ich nach den Angaben von Werner[18]) dar.

Nach demselben werden 10 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 etwa 20 Minuten lang gekocht. Die braungefärbte Nitrierungsflussigkeit, welche den Nitrokörper gelöst enthält, wird dann in Wasser gegossen, worauf sich ein gelber Niederschlag ausscheidet. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird derselbe mit Alkohol ausgekocht zur Entfernung von unverändertem Phenanthrenchinon. Mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eis-

[16]) Z. f. Elektrochemie. 1900/01, 797.
[17]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 29,2941.
[18]) Ann. 321 (1902), 336.

essig liefert das 2-Nitrophenanthrenchinon in Form goldglänzender, rotgelber Blättchen vom F. P. 257°.

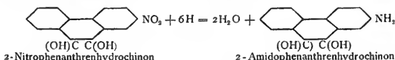
Bei der elektrochemischen Reduktion konnten, je nachdem ob der Kathodenwasserstoff die Carbonyl- oder Amidogruppe angriff, verschiedene Reduktionsprodukte entstehen. So beispielsweise durch Reduktion der Carbonylgruppe das 2-Nitrophenanthrenhydrochinon.



2-Nitrophenanthrenchinon. 2-Nitrophenanthrenhydrochinon.

Derartige Verbindungen erhielt Jul. Schmidt[19]) durch rein chemische Reduktion der Nitrochinone in alkoholischer Suspension mittelst Schwefelwasserstoff.

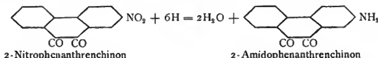
Aus dem 2-Nitrophenanthrenhydrochinon konnte durch weitere Reduktion das betreffende Amidohydrochinon resultieren,



2-Nitrophenanthrenhydrochinon 2-Amidophenanthrenhydrochinon

ein Körper, welchen Anschütz[20]) bereits vor längerer Zeit durch Reduktion der Nitrochinone mittelst Zinn und Salzsäure erhielt. Durch elektrochemische Reduktion konnte ich die vorstehenden Verbindungen nicht erzielen.

Nimmt nur die Nitrogruppe an der Reduktion teil, so erhält man aus dem Nitrochinon das Amidochinon.



2-Nitrophenanthrenchinon 2-Amidophenanthrenchinon

Diese Reaktion gelingt sehr gut auf elektrochemischem Wege in eisessig-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Bleikathoden. Die näheren Versuchsbedingungen waren die folgenden:

Kathodenflüssigkeit: 1,5 gr 2-Nitrophenanthrenchinon in 270 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst.
Kathode: Bleicylinder, Oberfläche 1,6 qdm.
Anodenflüssigkeit: 170 ccm Wasser und 6 ccm konz. Schwefelsäure.
Anode: Platinblech.

Die für die Reduktion zum Amidochinon erforderliche theoretische Strommenge beträgt 0,95 Ampère-Stunden = 57 Ampère-Minuten.

Spannung in Volt	Dauer der Stromeinw. in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten
3,7	0	1,4	
	10	1,4	14,0
	20	1,4	14,0
3,9	0	1,8	
	10	1,8	18,0
	18	1,6	13,6
		Summa	59,6

[19]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3117—3128.
[20]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1942.

Die Kathodenflüssigkeit befand sich in einem Becherglase von 400—500 ccm Inhalt, die Anodenflüssigkeit in einer Thonzelle. Die Temperatur des Elektrolyten wurde auf 80—90° gehalten.

Die anfangs hellgelbe Kathodenflüssigkeit färbte sich im Laufe der Elektrolyse dunkler und sah gegen Ende dunkelbraun aus. Nach beendigter Stromeinwirkung wurde ein Teil des Eisessigs abdestilliert und der Rest in Wasser gegossen. Dabei fielen dunkelviolette Flocken aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten schwarz-violette Nadeln, welche bei 320° noch nicht schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung

zeigte, dass in demselben das 2-Amidophenantrenchinon vorlag.

0,1583 g Substanz gab 8,7 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 756 mm = 6,17 % N. Die Formel $C_{14}H_9O_2N$ verlangt 6,27 % N.

Die Eigenschaften des elektrochemisch dargestellten Produktes glichen denjenigen des von Werner[21]) durch Reduktion von 2-Nitrophenantrenchinon mittelst Zinn und Salzsäure erhaltenen Amidokörpers vollständig.

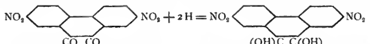
4. Elektrochemische Reduktion des 2,7-Dinitrophenanthrenchinon.

Die Konstitution des 2,7-Dinitrophenanthrenchinon ist bislang nicht mit Sicherheit erwiesen, man nimmt an, dass bei diesem Nitrokörper die Nitrogruppen in den beiden Parastellungen sich befinden.

Das für die elektrochemische Reduktion benötigte Dinitrochinon kann auf zweierlei Weise hergestellt werden. Nach Werner[22]) durch Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemische gleicher Teile rauchender und einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4, nach Jul. Schmidt[23]) durch Kochen mit roter, rauchender Salpetersäure. Ich zog die letztere Methode vor.

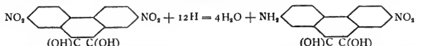
30 g Phenanthrenchinon werden mit 400 ccm roter, rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,51 bis zum Verschwinden der roten Dämpfe gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in die achtfache Menge Wasser gegossen, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag nach mehrstündigem Stehen durch Abhebern und Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und in 2300 ccm siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisiert reines, bei 300° schmelzendes 2,7-Dinitrophenanthrenchinon in gelben, seidenglänzenden Blättchen aus.

Je nachdem ob sich die Nitro- oder Carbonylgruppen bei der elektrochemischen Reduktion beteiligten, konnten Dinitrohydrochinone, Diamidohydrochinone oder Diamidochinone entstehen. So bei Reduktion der Carbonylgruppen das Dinitrohydrochinon



2,7-Dinitrophenanthrenchinon. 2,7-Dinitrophenanthrenhydrochinon.

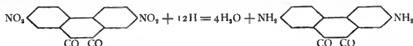
nnd aus diesem durch weitere Reduktion das Diamidohydrochinon.



2,7-Dinitrophenanthrenhydrochinon. 2,7-Diamidophenanthrenhydrochinon.

Beide Verbindungen konnten auf rein chemischem Wege erhalten werden, das 2,7-Dinitrophenanthrenhydrochinon durch Reduktion des Dinitrochinon in alkoholischer Suspension mittelst Schwefelwasserstoff von Jul. Schmidt[24]) in Form ziegelroter Nadeln vom F. P. 274°, das 2,7-Diamidophenanthrenhydrochinon von Anschütz[25]) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

Werden nur die Nitrogruppen reduziert, so resultiert das Diamidochinon.



2,7-Dinitrophenanthrenchinon. 2,7-Diamidophenanthrenchinon.

Während mir die Darstellung der Hydrochinone auf elektrochemischem Wege nicht gelang, konnte ich jedoch das Diamidochinon bei der Reduktion in eisessig-schwefelsaurer Lösung glatt erhalten. Die Versuchsbedingungen waren die folgenden.

Kathodenflüssigkeit im Becherglas von 400—500 ccm Inhalt: 1 g 2,7-Dinitrophenanthrenchinon in 270 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Kathode: Bleicylinder, Oberfläche 1,6 qdm.

[21]) Ann. 321 (1902), 338.
[22]) Ann. 321 (1902), 336.
[23]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3126.
[24]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3122.
[25]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1942.

Anodenflüssigkeit in der Thonzelle: 170 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

Anode: Platinblech.

Die für die Reduktion zum Diamidokörper erforderliche Strommenge beträgt 1,09 Ampère-Stunden = 65,4 Ampère-Minuten.

Spannung in Volt	Dauer der Stromeinw. in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten
3,7	0	1,6	
	10	1,6	16,0
	25	1,6	24,0
4,1	0	2,0	
	10	2,0	20,0
	14	2,0	8,0
		Summa	68,0

Nach Beendigung der Elektrolyse, bei welcher die Temperatur 90—95° betrug, wurde die braune Flüssigkeit zur Entfernung des überflüssigen Eisessigs abdestilliert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden die ausgeschiedenen dunklen Flocken abgesogen und gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol resultiert ein schwarz-violetter Körper in feinen Nadelchen, welche über 315° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass in demselben das bereits früher auf rein chemischem Wege von Anschütz[26]) dargestellte 2,7-Diamidophenanthrenchinon vorlag.

0,1450 g Substanz gab 14,9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 752 mm = 11,55 % N. Die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ verlangt 11,76 % N.

Vergegenwärtigt man sich zum Schlusse die Resultate der elektrochemischen Reduktion der Dinitronaphthaline, des Dinitroanthrachinon und Dinitrophenanthrenchinon unter den angegebenen Bedingungen, so zeigt sich, dass eine partielle Reduktion der Nitrogruppen nicht eintritt. Ebenso scheint auch eine Reduktion der Carbonylgruppen ohne weiteres nicht zu erfolgen. Scheinbar werden beide Nitrogruppen gleichzeitig vom Strom in Angriff genommen, es resultieren nur die Diamine. Diese Thatsache deckt sich vollkommen mit der Beobachtung, welche Weyprecht[27]) betreffs der elektrochemischen Reduktion von Polynitrokörpern der Benzolabkömmlinge in saurer Lösung machte, indem auch hier nicht die Nitramine sondern nur die Polyamine entstanden.

Das 2-Nitrophenanthrenchinon lieferte ebenfalls keinerlei Zwischenprodukte, sondern nur den Amidokörper.

[26]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1942.

[27]) Inauguraldissertation, Giessen 1902. »Die Elektrochemische Reduktion aromatischer Di- und Trinitrokörper.«

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1903.

Von *Dr. M. Krüger.*

Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Durch die Entdeckung einer Anzahl von starken Dissoziations- und Lösungsmitteln ist das Interesse an Leitfähigkeitsuntersuchungen wieder gestiegen, umsomehr, als die neuesten dieser Lösungsmittel sich anders wie Wasser verhalten, also die dort geltenden Gesetze der Leitfähigkeit meist nicht erfüllen. Vielfach besitzen diese Lösungsmittel stärker dissoziierende Kraft, als sie dem Wasser zukommt und die Lösungen vieler Salze leiten in ihnen besser als die entsprechenden wässerigen Lösungen. So ist die wasserfreie Blausäure, wie schon H. Schlundt[1]) gefunden hat, und neuerdings L. Kahlenberg und H. Schlundt[2]) durch weitere Beispiele belegen, ein verhältnismässig gutes Dissoziationsmittel. Die Lösungen von Kalisalzen in diesem Lösungsmittel sind sehr gute Leiter, ebenso Ammoniumchlorid, Silbersulfat etc., während Salzsäure und Schwefelsäure geringere Leitfähigkeit aufweisen und organische Säuren sehr schlecht leiten. Dagegen leiten organische Basen gut. Bezüglich Kaliumnitrat, Ammoniumchlorid, Kaliumjodid ist die Leitfähigkeit besser als in flüssigem Ammoniak; Kaliumjodid und Rhodankalium in Blausäure gelöst, leiten besser als in flüssiger schwefliger Säure. In einigen Fällen steigt die molekulare Leitfähigkeit auch sehr stark mit der

[1]) Diese Zeitschr. 9, 218.

[2]) Journ. of phys. Chem. 6, 447.

Verdünnung. E. C. Franklin und H. P. Cady[3]) haben durch ihre Messungen festgestellt, dass die trotz der geringen Dissoziationsfähigkeit des flüssigen Ammoniaks erhöhten Leitfähigkeiten einiger Salze gegenüber wässerigen Lösungen sich durch vergrösserte Ionengeschwindigkeit in diesem Medium erklären. L. Kahlenberg und O. E. Ruhoff[4]) haben die Leitfähigkeit von Silbernitrat, Cadmiumjodid und Ferrichlorid in Amylamin bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Bei den beiden ersteren ist die molekulare Leitfähigkeit sehr gering und geht bei mittlerer Konzentration durch ein Maximum, bei Eisenchlorid nimmt sie mit steigender Konzentration zu. Gegen wässerige Lösungen ist die Leitfähigkeit gering, sie nimmt überhaupt in der Reihe Ammoniak, Methylamin, Amylamin stetig ab. Nach Untersuchungen von P. Walden und M. Centnerszwer[5]) beruhen die mit der osmotischen Theorie nicht im Einklang stehenden Resultate der Leitfähigkeitsmessungen von einigen Salzen, welche in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst sind, auf der Bildung von komplexen Salzen, wie $KJ \cdot 14 SO_2$, $KJ \cdot 4 SO_2$, welche sich auch darstellen lassen. H. C. Jones und Ch. F. Lindsay[6]) haben die Leitfähigkeit von Salzen in Wasser, Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel gemessen. Während bei 0° eine Reihe von Salzen (Kaliumjodid, Ammoniumbromid, Strontiumjodid, Lithiumnitrat, Eisenchlorid) eine geringere Leitfähigkeit in Gemischen von Wasser und Methylalkohol sowie Aethylalkohol zeigen, ist dies bei 25° nicht mehr der Fall. Gemische aus Methyl- und Aethylalkohol zeigen kein Minimum der Leitfähigkeit der darin gelösten Salze. Aus diesen Versuchen schliessen die Verfasser, dass die Dissoziation von der Assoziation des Lösungsmittels bedingt ist, welche geringer ist in Mischungen als in reinem Zustande. Bei seinen Versuchen über die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid in Wasser-Aethylalkoholgemischen fand W. A. Roth[7]), dass die molekulare Leitfähigkeit mit Zunahme des Alkoholgehaltes, wie dies zu erwarten ist, abnimmt. Bei diesen Lösungen sind die Ostwald'sche, van t'Hoff'sche und Rudolphi'sche Verdünnungsformel ungültig. Die Leitfähigkeit von Natriumbromid, Kaliumbromid und Natriumacetat in Essigsäure-Wassergemischen hat C. Rudorf[8]) gemessen. Es hat sich herausgestellt, dass der Leitfähigkeitsabfall der gemischten Lösungen gegenüber der rein wässerigen Lösung proportional ist dem Produkt aus Konzentration des schlechten Leiters und Eigenleitfähigkeit des guten Leiters. G. Coffetti[9]) studierte die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Lösungsmittels und seinem Ionisierungsvermögen und mass die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und ihre Temperaturkoeffizienten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Verwendet wurden Methylalkohol, Amylalkohol, Aldehyd, Paraldehyd, Aceton und Nitromethan bei verschiedenen Temperaturen. Besonders interessant ist, dass Lithiumchlorid in Aldehyd und Paraldehyd und Kadmiumjodid in Propionitril negative Temperaturkoeffizienten besitzen, und dass Aldehyd trotz seiner geringen Assoziation das stärkere Lösungsmittel vorstellt. G. Carrara[10]) bestimmte die Ueberführungszahlen von verschiedenen Salzen in methylalkoholischen Lösungen verschiedener Konzentration und fand, dass dieselben stark abhängig sind von der Konzentration. Meist sind die Ueberführungszahlen des Anions in Methylalkohol wenig höher als in Wasser. H. E. Patten[11]) unternahm Versuche, um festzustellen, wie die Leitfähigkeit von Pyridin-Eisessiglösung (17% Pyridin, 83% Eisessig) durch organische Verbindungen, wie Benzol, Alkohol, Aceton, verändert wird. In der Mehrzahl der Fälle wird die spezifische Leitfähigkeit verringert, bei Zusatz von Wasser aber vermehrt. Die elektrischen Leitfähigkeiten gesättigter Lösungen schwerlöslicher Salze, welche Lösungen durch Schütteln der festen Niederschläge mit Wasser erhalten wurden, mass F. Kohlrausch[12]) an folgenden Salzen: Fluoride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Zinks, Bleis; Chloride von Silber, Thallium, Quecksilber (Mercuro); Silber- und Thallobromid; Silber-, Thallo-, Quecksilberjodid; Silber- und Bleijodat, Sulfate von Barium, Strontium, Calcium und Blei; Barium-, Silber- und Bleichromat; Carbonate von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Blei; Magnesiumhydroxyd; Oxalate von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium, Blei und Silber. Einige weitere Salze ergeben inkonstante

[3]) Diese Zeitschr. 9, 198.
[4]) Journ. of phys. Chem. 7, 254.
[5]) Zts. phys. Ch. 42, 385.
[6]) Americ. Chem. Journ. 28, 329.
[7]) Zts. phys. Chem. 42, 209.
[8]) Zts. phys. Chem. 43, 257.
[9]) Gaz. chim. 33, 53.
[10]) Gaz. chim. 33, 241.
[11]) Journ. of phys. Chem. 6, 554.
[12]) Zts. phys. Chem. 44, 197.

Werte. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. J. Kunz[13]) hat die Leitfähigkeit von Lösungen bei tiefen Temperaturen gemessen. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass die Leifähigkeit von Elektrolyten beim absoluten Nullpunkt = 0 wird (infolge der zunehmenden Viskosität des Lösungsmittels), während bekanntlich bei Leitern erster Klasse diese Beziehung bezüglich des Widerstandes statthat. Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen beim Gefrierpunkt des Wassers hat W. C. D. Whetham[14]) gemessen. Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions wurde von A. A. Noyes und G. V. Sammet[15]) aus Ueberführungsmessungen an Salzsäure bestimmt. Die gefundenen Werte stimmen mit denen von Kohlrausch innerhalb eines Prozentes überein. H. Moissan[16]) hat gefunden, dass die Hydrüre von Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Calcium u. s. f. nicht leiten, also nicht als Legierungen anzusehen sind. Das gewöhnlich zu Leitfähigkeitsuntersuchungen verwendete Wasser kann, wie F. Kohlrausch[17]) gefunden hat, durch Stehenlassen über gelöschtem Kalk verbessert werden, indem die im Wasser gelöste Kohlensäure durch Diffusion in den Luftraum übertritt und vom Kalk absorbiert wird. Auch längere Berührung mit platinierten Elektroden vermindert die Leitfähigkeit dadurch, dass die Platinelektroden Substanzen aufnehmen und Ammoniak der Oxydation zuzuführen vermögen. Auch ein von Kohlensäure völlig befreiter, durch das Wasser längere Zeit getriebener Luftstrom vermindert die Leitfähigkeit des Wassers ganz erheblich. F. W. Küster und M. Grüters[18]) haben Versuche angestellt, um den Punkt der vollzogenen Neutralisation eines Alkalis mit einer Säure durch die Messung der Leitfähigkeit zu bestimmen, indem sie von der Ueberlegung ausgingen, dass dieser Punkt durch das Minimum der Leitfähigkeit gegeben sein muss. Dieses Verfahren würde sich besonders bei gefärbten oder trüben Lösungen, wo man Indikatoren nicht anwenden kann, empfehlen. Die Herstellung der als Basis für Leitfähigkeitsbestimmungen sehr geeigneten Gipslösungen bespricht G. A. Hulett[19]). Lesage und Dongier[20]) haben die vorauszusehende Erhöhung der Leitfähigkeit von gerinnender Milch durch Messung festgestellt. Einen neuen Unterbrecher für Leitfähigkeitsbestimmungen hat C. W. Kanolt[21]) konstruiert, bei welchem ein gespannter Metalldraht durch einen Luftstrom in Schwingungen versetzt wird, mit dem Vorteil, dass der Unterbrecher in sehr weiten Grenzen regulierbar ist.

Wie die Leitfähigkeitsmessungen, so können auch Ueberführungsversuche zur Entscheidung über die Konstitution von Salzen dienen. R. Kremann[22]) hat derartige Versuche ausgeführt. Er fand, dass Kotaltaminsalze eine Wanderung des gefärbten Ions zur Kathode erleiden, also komplexe Kationen enthalten, im Einklang mit der Theorie von Werner, während beim Kaliumkobaltnitrit das gefärbte Ion nach der Anode wandert, das Kobalt also ein Anion enthält. Bei Methylorange, welches nach Bredig ein amphoterer Elektrolyt ist, bestehen kaum gefärbte Kationen in saurer Lösung. Kupferphosphorigsaure Salze enthalten ein komplexes kupferhaltiges Anion, sodass also die kupferphosphorige Säure besteht. Im Gegensatz zu den Versuchen von Fischer und Herz findet Verfasser, dass in den alkalischen Lösungen von Chrom Wanderung zur Anode eintritt, das Chrom also als Chromit vorhanden ist. Gegen die von Kremann aus den Versuchen mit Methylorange und alkalischer Chromlösung gezogenen Schlüsse macht Bredig[23]) einige Einwände.

Werden Ueberführungszahlen unter Verwendung von Diaphragmen oder direkt in gelatinierten Elektrolyten bestimmt, so können die Zahlen, wie Hittorf[24]) nachgewiesen hat, durch das Auftreten von osmotischen Erscheinungen gefälscht werden. Diese als Kataphorese bezeichnete Wendung des ganzen Elektrolyten durch das Diaphragma oder die Gelatineschicht hat R. B. Denison[25]) in den von Steele[26]) untersuchten Fällen gemessen und zur Korrektur der Zahlen dieses Forschers verwendet. Dadurch erfahren diese Steele'schen Messungen vollständige Uebereinstimmung mit den von Hittorf gewonnenen Messungen. Einige Ausnahmen lassen sich auch hier konstatieren, und zwar

[13]) Compt. rend. 135, 708.
[14]) Proc. Roy. Soc. 71, 332.
[15]) Zts. phys. Chem. 43, 49.
[16]) Compt. rend. 136, 591.
[17]) Zts. phys. Chem. 42, 193.
[18]) Zts. anorg. Chem. 35, 454.
[19]) Zts. phys. Chem. 42, 577.
[20]) Compt. rend. 134, 104; diese Zeitschr. 9, 246.
[21]) Zts. f. E. 9, 415.
[22]) Zts. anorg. Chem. 33, 87.
[23]) Zts. f. anorg. Chem. 34, 202.
[24]) Diese Zeitschr. 9, 219.
[25]) Zts. phys. Chem. 44, 575.
[26]) Diese Zeitschr. 9, 219.

treten sie bei solchen Salzen auf, welche komplex oder hydrolytisch gespalten sind. Ausserdem ist zu erwähnen, dass in gelatinierten Elektrolyten meist für das Anion zu hohe Ueberführungszahlen gefunden werden. Den elektrolytischen Transport gewisser Ionen in Gelatine unter dem Einfluss einer elektromotorischen Kraft hat A. Charpentier[27]) gemessen.

Es seien hier noch einige andere Arbeiten über Osmose angeführt. J. Perrin[28]) studierte die Bedingungen, welche das Vorzeichen und die Grösse der elektrischen Osmose bestimmen. Bekanntlich tritt elektrische Osmose an einer porösen Scheidewand dadurch ein, dass die Flüssigkeit und die Scheidewand durch Kontakt entgegengesetzt elektrisiert werden. Dissoziierende Mittel wie Wasser, Methylalkohol, Aceton und Nitrobenzol unterliegen der elektrischen Osmose, andere dagegen nicht. Auf die Grösse der Osmose und die Elektrisierung der porösen Scheidewand sind vornehmlich Spuren bestimmter Ionen, besonders Wasserstoff und Hydroxylionen, von Einfluss. So wird eine in neutralen Elektrolyten neutrale Scheidewand positiv geladen in Wasser, welches auf 1 Molekül Säure 5 Millionen Moleküle Wasser enthält, dagegen negativ in schwach alkalischem Wasser. Ueber die Prinzipien der Anwendung der elektrischen Endosmose und damit zusammenhängende Erscheinungen des kolloidalen Zustandes sprach G. Bredig auf dem V. internationalen Kongress für angewandte Chemie[29]).

Eine neue Anschauung über die Dissoziation der Elektrolyte äussert C. Liebenow[30]). Nach dieser werden die undissoziierten Moleküle durch die daneben befindlichen Ionen in ihrem Zusammenhange gelockert, und zwar ist die Resultante der Wirkung der einzelnen Ionen auf die Moleküle proportional der $^{2}/_{3}$ Potenz der Konzentration der Ionen und abhängig von der Dielektrizitätskonstante und der Wertigkeit der Ionen. Gegen die Dissoziationstheorie richten sich die Abhandlungen von J. Traube[31]) und von R. Mewes[32]).

Auf dem Gebiete der elektromotorischen Kräfte und Zersetzungsspannungen sind wieder eine Reihe interessanter Arbeiten ausgeführt worden. Berthelot hat seine eigenen Untersuchungen über galvanische Kombinationen und deren thermochemische Beziehungen weitergeführt und darüber Compt. rend. 137, 285, 421; L'Elektrochimie VII 5,[33]) berichtet. Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons hat A. Brand[34]) Untersuchungen angestellt. Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft gelösten Ozons von der Ozon- und Wasserstoffionenkonzentration stellten R. Luther und J. H. Inglis[35]) fest. Das Potential des durch Kochen von weissem Phosphor mit Phosphortribromid erhaltenen leuchtend roten Phosphors hat R. Schenk[36]) gemessen und zu 0,168 gegen eine Wasserstoffelektrode bestimmt, wobei die Phosphorelektrode negativ war. Im Hinblick auf Messungen, welche J. Chaudier[37]) veröffentlicht hatte, haben E. Cohen und J. W. Commelin[38]) es unternommen, das Daniell-Element einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Es hat sich dabei ergeben, dass die elektromotorische Kraft dieser Ketten bei Zunahme der Konzentration der Zinksulfatlösung abnimmt, so dass also ein Maximalwert nicht besteht, und ferner gilt die Nernst'sche Formel im vollen Umfang. K. Schaum und R. v. d. Linde[39]) haben die elektromotorischen Kräfte von Ketten aus Ferrocyannatrium und und Ferricyankalium gemessen und in Uebereinstimmung mit der aus der theoretischen Formel berechneten gefunden, während bei Ketten mit »nicht isomeren« Ionen wie Sulfit-Sulfatlösungen keine einheitlichen Gesichtspunkte zu erhalten waren. E. Müller[40]) bestimmt die elektromotorischen Kräfte von Ketten,

$$Pt/H_2/n\ KOH/n\ KOH + 0{,}1\ n\ KJO_3 + n\ KJ/Pt = 1{,}194\ \text{Volt}$$
$$Pt/H_2/n\ KOH/n\ KOH + 0{,}1\ n\ KJO_4 + n\ KJ/Pt = 1{,}039\ \text{,,}$$
$$Pt/H_2/n\ KOH/n\ KOH + 0{,}1\ n\ KJO_4 + 0{,}1\ n\ KJO_3/Pt = 1{,}325\ \text{Volt}$$

woraus er Schlüsse zieht über die Möglichkeit gewisser Reaktionen zwischen Jod und Jodsauerstoffverbindungen in saurer oder alkalischer Lösung. Eine zweite Abhandlung über die Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff hat E. Müller[41]) veröffentlicht. Das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers studierten E. Baur

[27]) Compt. rend. 136, 1652.
[28]) Compt. rend. 136, 1388.
[29]) Zts. f. E. 9, 738.
[30]) Zts. f. E. 8, 933.
[31]) Chem. Ztg. 26, 1071.
[32]) Diese Zeitschr. 10, 137, 159.
[33]) Diese Zeitsch. X. 74, 100.
[34]) Verh. d. Phys. 4. 246.
[35]) Zts. phys. Chem. 43. 203.
[36]) Ber. d. d. chem. Ges. 36. 979.
[37]) Compt. rend. 134. 277.
[38]) Zts. f. E. IX. 431.
[39]) Zts. f. E. IX. 406.
[40]) Zts. f. E. IX. 584.
[41]) Zts. f. E. IX. 707.

und A. Glaessner[42]) an Ketten aus Cero-Cerisulfat, Cero-Cerinitrat, Ceri-Cerperoxydlösungen und Ceroxydelektroden mit Reduktionsmitteln. In seiner Arbeit über die Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Krafte einiger starker Oxydationsmittel hat F. Scobai[43]) Ketten untersucht, bei welchen nicht umkehrbare Reaktionen stattfinden, z. B. mit MnO_2, CrO_3, $Na_2S_2O_8$. Es hat sich aber dabei ergeben, dass trotzdem konstante Potentiale sich erhalten lassen. J. K. H. Inglis[44]) führt eine Untersuchung über die Elektrochemie der Uebermangansäure aus, in welcher er das Oxydationspotential für den Vorgang $MnO_4' \rightarrow MnO_2$ berechnete und bestimmte. Die Zersetzungskurven von Kupfervitriollösungen hat M. E. Heiberg[45]) bestimmt und unterhalb des Abscheidungspunktes für $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen einen gut ausgeprägten Zersetzungspunkt gefunden, den er für die Abscheidung von gelösten $Cu^{\cdot}$-Ionen hält. E. Abel[46]) erklärt in einer Bemerkung zu der Arbeit von Heiberg den ersten Zersetzungspunkt der Kupfervitriollösung durch den Eintritt der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$, d. h. durch Reduktion des $CuSO_4$ zu Cu_2SO_4, wodurch sich auch das Verschwinden dieses Zersetzungspunktes bei länger andauernder Elektrolyse plausibel machen lässt. Die Ueberspannung fur Sauerstoffentwicklung in alkalischer Lösung haben A. Coehn und Y. Osaka[47]) gemessen und gefunden, dass alle Metalle sichtbar Sauerstoff erst bei einer über dem Punkt der reversiblen Abscheidung liegenden elektromotorischen Kraft entwickeln. Die bei der Messung der Zersetzungsspannung wässeriger Ammoniaklösungen zu beobachtende Tatsache eines über dem Entladungspunkt der OH-Ionen liegenden zweiten anodischen Knickes erklärt C. Frenzel[48]) auf Grund seiner Versuche als den Punkt der Bildung von Ozon. R. Abegg stellt in seiner Abhandlung über Stabilität von Salzen mit oyydationsfähigen Kationen und Anionen[49]) interessante Betrachtungen an, die an einem Beispiel etwas ausführlicher dargelegt werden sollen. Wie bekanntlich Nernst und Wilsmore durch Messungen festgestellt haben, kommt den Ionen ein bestimmtes Potential zu, welches das Mass für die Tendenz, unter Ladungsabgabe die Lösung zu verlassen, angibt, und zwar müssen für die positiven Ionen die Werte ihrer Eigenpotentiale negativ für die negativen Ionen die Werte positiv gesetzt werden. Sind die Lösungen der betreffenden Ionen nicht normal, so ist noch ein Korrektionsglied zuzufügen, welches bei 25° etwa $+ \frac{1}{n} \cdot 0{,}058 \cdot \log \cdot c$ (n=Wertigkeit, c=Konzentration) beträgt. Die Salze nun, bei denen die Summe dieser Entladungstendenzen von Kation und Anion > 0, d. h. positiv ist, können und müssen der Tendenz folgen und paarweise in den neutralen Zustand übergehen, indem sie gegenseitig ihre Ionenladungen neutralisieren. Ein sehr zur Entladung geneigtes Ion ist das Jod, viel schwächer sind sicher noch Cyan, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Phosphor, Bor, die sogar bis zu Pluswerten hinaufgehen können, weshalb selbst ziemlich positive Metalle damit keine stabilen Elektrolyte mehr bilden können. Verschiedene derartige Salze können aber wohl existieren, wenn sie unlöslich sind, so das Silberjodid, dessen Entladungstendenz $= + 0{,}771$ (Wert für das Silber) $- 0{,}520$ (für Jod) $+ 2 \cdot 0{,}058 \log c$ (Korrektionsglied für Silber und Jod) oder $= 0{,}251 + 0{,}116 \log c$ also positiv wäre, wenn $0{,}116 \log \cdot c > - 0{,}251$. Da aber in Wirklichkeit die Konzentration des Silberjodids in Lösung sehr klein ist, so werden Jod und Silber nicht in freier Form entladen. Dieselbe Betrachtung gilt auch bei solchen Ionen, welche ein bestimmtes Oxydations- bezw. Reduktionspotential besitzen. So ist beispielweise die Tendenz zur Bildung von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen nach vorhandenen Messungen $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} = + 0{,}710 + 0{,}058 \cdot \log \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ Volt. Man kann nun die Frage beantworten, wie viel Ferro- neben Ferrisalz in einer bestimmten Lösung bei Sättigung mit elementarem Jod bestehen kann. Zu einer Jodidlösung z. B. KJ ist die Tendenz der J'-Ionen positive Ladung aufzunehmen, d. h. elementares Jod J_2 zu liefern

$J' \rightarrow J_2 = - 0{,}520 + 0{,}058 \cdot \log J'$ Volt.

Gleichgewicht zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und J'-Ionen kann nur dann bestehen, wenn die Summe beider Tendenzen = O wird, also

$$+ 0{,}710 + 0{,}058 \cdot \log \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}} - 0{,}520 + 0{,}058 \cdot \log J' = 0$$

[42–45]) Zts. f. E. IX. 534; IX. 879; IX. 226; IX. 137.
[46]) Zts. f. E. IX. 268.
[47]) Zts. anorg. Ch. 34. 86.
[48]) Zts. f. E. XI. 487.
[49]) Zts. f. E. IX. 569.

woraus folgt

$$-\log \frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}} - \log J' = \frac{0{,}710-0{,}520}{0{,}058} = 3{,}28 \text{ oder } \frac{Fe^{\cdots}.J'}{Fe^{\cdot\cdot}} = \frac{1}{1900}$$

In einer Normaljodidlösung, welche Ferrosalz enthält, können durch Einbringen von Jod nur etwa $^1/_{2000}$ des Ferroeisen zu Ferrieisen oxydiert werden, oder wenn Ferrisalz mit Alkalijodid zusammenkommt, so wird so gut wie alles Eisen unter Jodabscheidung in $Fe^{\cdot\cdot}$ übergeführt.

H Kochan[50]) hat die Versuche von Bose über die anodisch polarisierte lichtempfindliche Gold-Elektrode in weitestem Umfange weitergeführt. Ch. Soret[51]) demonstriert die von Becquerel gefundene Tatsache, dass 2 Silber-Silberchloridelektroden, von denen die eine belichtet wird, Strom liefern. durch eine Versuchsanordnung, bei welcher durch intermittierende Beleuchtung die erzeugten Ströme in einem Telephon Töne hervorufen.

Untersuchungen über die Passivität des Eisens hat C. Fredenhagen[52]) angestellt. Nach ihm rührt der passive Zustand des Eisens nicht von der Existenz zweier verschiedener Zustände, eines edlen und unedlen, auch nicht von der Bildung einer Oxydschicht her, wohl aber von der Bildung einer Gasschicht — Sauerstoff bezw. Stickoxyd. Setzt man passiviertem Eisen Salzsäure zu, so wird es aktiv, indem der Sauerstoff durch Bildung von Chlorid und Hypochlorit verbraucht wird. Die Passivität und Aktivität kann unter bestimmten Bedingungen auch periodisch wechseln, wodurch Erscheinungen hervorgerufen werden, wie sie Ostwald am Chrom aufgefunden hat. M. Mugdan[53]) hat aus Versuchen über das Rosten von Eisen in verschiedenen Salzlösungen sehr interessante Beziehungen zur Passivität aufgefunden. Nach W. R. Whitney[54]) hängt die Ursache des Rostens von Eisen ab von der Potentialdifferenz zwischen Eisen und den umgebenden Medien. Primär ist das Rosten nur abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, dann aber auch, ob die Ueberzüge, welche sich bilden, das Eisen gleichmässig bedecken oder nicht. In reinem Wasser rostet Eisen, dagegen nicht in Kalilauge, weil in letzterer die Wasserstoffionenzahl eine ausserordentlich kleine ist, ausserdem auch, weil Kohlensäure, welche immer in der Luft und im Wasser vorhanden ist, durch die Bildung von Karbonat unschädlich gemacht wird.

Die Messung von Potentialdifferenzen mittels Telephon als Nullinstrument hat F. Fischer[55]) zu einer brauchbaren Methode gestaltet. Von dem Bestreben geleitet, die gesamten elektrochemischen Messungen unter Verwendung des Telephons als Nullinstrument durchzuführen, hat derselbe die neue Methode für alle wissenschaftlichen Zwecke, Messung elektromotorischer Kräfte; Klemmspannungen, Einzelpotentialen ausgearbeitet. Die Messung selbst basiert auf der Poggendorff'schen Kompensationsmethode; in dem Stromkreis des zu messenden Elements bezw. der elektromotorischen Kraft ist aber anstelle des Spiegelgalvanometers ein Telephon eingeschaltet. Da dasselbe aber nur auf Stromschwankungen reagiert, so ist gleichzeitig eine Unterbrechungsstelle eingeschaltet, welche durch einen besonderen Unterbrecher betrieben wird und den Strom etwa 600 mal per Sekunde unterbricht. Ist die Kompensation erfolgt, so hört im Telephon der Ton vollständig auf. Die gleiche Apparatur kann auch für die Messung des Widerstandes eines Leiters erster Klasse mit Gleichstrom benutzt werden.

Von elektrolytischen Untersuchungen allgemeinen theoretischen Interesses sind die folgenden erwähnenswert. F. Foerster und E. Müller[56]) haben es in ihrer Abhandlung über die Theorie der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unternommen, das von ihnen in geradezu mustergültiger Weise bearbeitete Gebiet auch theoretisch vollständig zu klären. In gleicher Weise ist von F. Foerster und K. Gyr[57]) die Elektrolyse der Jodkaliumlösungen behandelt worden. R. Lorenz[58]) wendet sich gegen verschiedene Unterstellungen, die von Le Blanc über eine Arbeit von Sacher über die Elektrolyse geschmolzenen Aetznatrons gemacht wurde. Um die Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdampfen aufzufinden, hat H. A. Wilson[59]) in dem Hohlraum zweier konzentrischer Platinzylinder die Dämpfe von Lösungen verschiedener Salze bei hohen Temperaturen einem Strom von 840 Volt ausgesetzt. Es zeigte sich,

[50]) Zts. f. E. IX. 33.
[51]) Arch. sc. phys. nat. Genève (4) 14. 560.
[52]) Zts. phys. Chem. 43, 1.
[53]) Zts. f. E. 9, 442.
[54]) Journ. Americ. Chem. Loc. 25, 394.
[55–58]) Zts. f. E. 9, 18; 9, 171, 195; 9, 215; 9, 155;
[59]) Phil. Mag. 6, 207.

dass bei 1200 bis 1350° die Leitfähigkeit rasch zunimmt, bei weiterer Erhitzung aber konstant bleibt und der Aequivalentkonzentration der verstäubten Lösung proportional ist. Die Elektrolyse selbst erfolgt nach dem Faraday'schen Gesetz, und zwar ist die Konstante die gleiche wie bei wässerigen Lösungen, also gleich $F = 96500$ Coulomb.

S. L. Bigelow[60]) hat Versuche über den Durchgang von Strömen durch Elektrolyte unterhalb der Zersetzungsspannung angestellt und ist der Anschauung, dass der Transport des Stroms hier nicht durch die Ionen, sondern durch die bei der Elektrolyse gebildeten Gase geschieht. Diese Gase sollen je nach der Elektrode, an der sie entsteben, positiv oder negativ geladen werden, worauf sie von den entgegengesetzten Elektroden angezogen werden und so durch die Flüssigkeit wandernd, dauernd Strom übertragen. In einer zweiten Abhandlung[61]) bespricht Bigelow den Einfluss von gelösten Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure und konstatiert, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasserstoff schon bei niedrigen Potentialdifferenzen ein merkbarer Strom auftritt, während bei Stickstoff und Kohlensäure die Stromstärken minimal sind. Eine Proportionalität zwischen der Menge des gelösten Gases und der Leitfähigkeit bestand nicht, so dass also nur ein Teil der gelösten Gase den Strom leitet. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Stromstärke ab. Der Einwand, dass die gelösten Gase einfach depolarisierend wirken, kann nach Bigelow nicht aufrecht erhalten werden, es muss vielmehr eine besondere Leitung durch die Gase selbst erfolgen. R. H. Whitney[62]) ist gegenüber Bigelow der Ansicht, dass sich die Erscheinungen besser aus der Nernst'schen Formel für den Polarisationsstrom erklären lassen. E. F. G. Cottrell[63]) betrachtet den Reststrom bei galvanischer Polarisation als hervorgerufen durch Diffusionserscheinungen. Bei der Elektrolyse einer Schwermetallsalzlösung mit gleichen Metallelektroden entstehen Konzentrationsunterschiede an den Elektroden, die sich durch Diffusion auszugleichen suchen. Dies kann nur durch Anlegung einer bestimmten elektromotorischen Kraft verhindert werden. Indem Verfasser die dabei auftretende Stromstärke bestimmt, findet er, dass der zur Aufrechterhaltung der konstanten elektromotorischen Kraft nötige Strom der Wurzel aus der Zeit umgekehrt proportional ist. Für die Messungen der Zersetzungskurven und die Erscheinung der Ueberspannungen scheinen sich neue Wege zu eröffnen. Ueber die Theorie des Reststroms hat Ugo Grassi[64]) Untersuchungen angestellt. Durch etwas abgeänderte Versuchsanordnung gelang es ihm im Gegensatz zu den von Salomon erhaltenen Resultaten Uebereinstimmung mit der von Nernst und Salomon aufgestellten Theorie zu erhalten.

Sehr interessante Beobachtungen über Zwischenelektroden, welche eine Fortsetzung der von Loeb und Kaufmann früher ausgeführten Untersuchungen bilden, haben A. Brochet und C. L. Barillot[65]) veröffentlicht. Daran schliesst H. Danneel[66]) einige weitere Bemerkungen, von denen wichtig ist, dass ein in einer Lösung eingelegtes Bündel von Kohlenstäben trotz seiner metallischen Leitfähigkeit einfach als Diaphragma, also ohne elektrolytische Wirkungen an seinen beiden Enden wirkt. Daraufhin veröffentlicht A. Brochet[67]) weitere Versuche über Metalldiaphragmen. Eine elementare Theorie der Elektrolyseure und Diaphragma entwickelt Th. A. Guye[68]) an dem Beispiel der Elektrolyse des Natriumchlorids.

Das elektrochemische Aequivalent des Silbers haben Pellet und Leduc[69]) zu 1,1195 mg Ag per Coulomb (mit einem Fehler von ± 0,0005) bestimmt. Auf dem Kongresse für angewandte Chemie in Berlin referierten Nernst und C. Marie[70]) über elektrochemische Masseinheiten.

Im vorigen Jahre ist über den Streit zwischen O. Urbasch und Drude über das von dem ersteren aufgefundene Rotationsphänomen berichtet worden. Den Versuch Urbasch's hat nun Prof. Nernst[71]) mit positivem Erfolge wiederholt. Drude[72]) erklärt nun als Ursache der Rotationserscheinung das Auftreten eines Thermostromes, der am deutlichsten ausgeprägt ist, wenn man konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser überschichtet. Auch die Richtung der Rotation im magnetischen Feld entspricht der Richtung des Thermostromes. Dieser Thermostrom kommt dadurch zu stande, dass zwischen Gefäss-

---

60) Journ. of phys. Chem. 6, 603.
61) Journ. of phys. Chem. 7, 327.
62) Journ. of phys. Chem. 7, 190.
63) Zts. phys. Chemie. 42, 385.
64) Zts. phys. Chem. 44, 460.
65—68) Zts. f. E. IX. 251; IX. 256; IX. 439; IX. 771.
69) Compt. rend. 136, 1649.
70—72) Zts. f. E. IX. 685; IX. 511; IX. 666.

wand und Zentrum ein Temperaturunterschied der sich durch Diffusion erhitzenden Flüssigkeit herausstellt, indem an der Wand die Wärmeabgabe am stärksten stattfindet. Taucht man aber den Eisenkern in die Flüssigkeit ein, so kommt keine Rotation zustande, weil auch das Zentrum abgekühlt wird, und so kein Temperaturunterschied zwischen Mittelpunkt und Rand mehr besteht.

Zum Schlusse seien noch zwei interessaute Abhandlungen erwähnt, die für den Elektrochemiker Interesse beanspruchen. A. Neuburger[73]) schildert die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Elektrochemie F. Haber berichtet über das Resultat seiner Studienreise nach Nordamerika in einer Abhandlung.

[73]) Diese Zeitsch. X. 46 ff.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Auf Grund der vorstehend wiedergegebenen Ansichten über die Elektrizität baute dann Berzelius seine »elektrochemische Theorie« auf. Dieselbe ist in der vorstehend zitierten Auflage seines Lehrbuches in detailliertester Weise unter dem Titel **»Entwicklung der elektrochemischen Theorie, so wie sie aus der bisher gesammelten Erfahrung zu folgen scheint«** niederlegt.[1])

Sie ist das Resultat eingehender Erwagungen, die von der Theorie der Verbrennung ihren Ausgang nahmen und den berühmten Forscher zuletzt auf die mannigfachen Beziehungen zwischen Feuer und Elektrizität hinleiteten. Bereits Wilke äusserte 1766[2]), »dass man mit der Zeit wohl Aufschlüsse erwarten könne über die Verwandtschaft, welche die neuere Physik zwischen Feuer und Elektrizität zu entdecken angefangen habe«, und nach ihm waren es Winterl, Volta und Davy, deren Versuche Berzelius mancherlei Beziehungen zwischen diesen beiden Erscheinungen zu ergeben schienen. Wie er dann über die Erscheinungen der galvanischen Kette und sonstige damals bekannte, aber nicht in ihrem innersten Wesen erklärte Phänomene auf die Beziehungen zu chemischen Vorgängen geführt wurde, ist aus verschiedenen Abhandlungen und Stellen seines Lehrbuches zu ersehen. Als Resultat aller Meditationen und Versuche entsteht dann zuletzt die elektrochemische Theorie, deren Einfluss auf die Zeitgenossen ein gewaltiger war und die nur langsam und schwer von der Faradayschen verdrängt wurde. Wie langsam dies ging, werden wir später noch ersehen. Bei dem Einflusse dieser Theorie auf die ganze Entwicklung der Elektrochemie ist es wohl angebracht, dass wir sie nachstehend — unter Weglassung der ausführlichen Einleitung und sonstiger weniger wichtigen Stellen — in ihren Hauptzügen in extenso wiedergeben, wobei uns der Anfang nachstehender Ausführungen zugleich einen interessanten Einblick in den auf die Theorie selbst hinleitenden Gedankengang von Berzelius eröffnet. Derselbe schreibt:

loc. cit. p. 62: »Wenn die Körper, welche sich verbunden haben und nun nicht mehr elektrisch sind, getrennt werden, und ihre Elemente in ihren isolierten Zustand mit ihren ursprünglichen Eigenschaften zurückgeführt werden sollen, so müssen sie in den durch die Verbindung vernichteten elektrischen Zustand wieder versetzt werden; oder, mit anderen Worten, wenn diese verbundenen Körper durch irgend eine Ursache ihren ursprünglichen elektrischen Zustand, der durch die Vereinigung aufgehört hat, wieder erlangen, so müssen sie sich trennen und sich wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften darstellen. Auch ist es bekannt, dass bei der Einwirkung der elektrischen Säule auf eine leitende Flüssigkeit die Elemente dieser Flüssigkeit sich trennen, dass der Sauerstoff und die Säuren von dem negativen Pol zu dem positiven, und die brennbaren Körper, sowie die salzbildenden Basen von dem positiven zu dem negativen abgestossen werden.

Wir glauben daher nun mit Gewissheit zu wissen, dass die Körper, wenn sie nahe daran sind, sich verbinden zu wollen, ent-

[1]) Lehrbuch II. Aufl. Bd. III. 1. S. 49.

[2]) Abhandlung der schwedischen Akademie der Wissenschaften 1766. 90.

gegengesetzte freie Elektrizitäten zeigen, deren Stärke in dem Masse steigt, als sie sich der Temperatur, wobei die Verbindung vor sich geht, nähern, bis in dem Augenblicke der Vereinigung die Elektrizitäten mit einer Temperatur-Erhöhung verschwinden, die oft bis zum Ausbrechen von Feuer geht. Auf der anderen Seite haben wir gleiche Gewissheit, dass die verbundenen Körper in einer dazu passenden Gestalt der Wirkung des durch die Entladung der Säule entstehenden elektrischen Stromes ausgesetzt, von einander getrennt werden, und ihre ersten chemischen und elektrischen Eigenschaften wieder erlangen, während zu gleicher Zeit die darauf wirkenden Elektrizitäten verschwinden.

Bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse ist die wahrscheinlichste Erklärung der Verbrennung und der dadurch entstehenden Feuer-Erscheinung: dass bei jeder chemischen Verbindung eine Neutralisation der entgegengesetzten Elektrizitäten stattfindet, und dass diese Neutralisation das Feuer auf dieselbe Weise hervorbringt, wie sie es bei der Entladung der elektrischen Flasche, der elektrischen Säule und dem Blitze erzeugt, ohne dass sie bei diesen letzteren Erscheinungen von einer chemischen Vereinigung begleitet ist.

Es stellt sich indessen hier eine Frage auf, die durch keine analoge Erscheinung der gewöhnlichen elektrischen Entladung gelöst werden kann. Nachdem sich die Körper durch die Wirkung einer elektrochemischen Entladung und unter Feuer-Erscheinung verbunden haben, bleiben sie in dieser Verbindung mit einer Kraft, welche, wie erwähnt wurde, grösser ist, als alle die, welche eine mechanische Trennung bewirken können. Die gewöhnlichen elektrischen Phänomene erklären wohl die Wirkung der Körper auf grösseren oder geringeren Abstand, ihre Anziehung vor der Vereinigung und das durch diese Vereinigung entstehende Feuer; aber sie geben uns über die Ursache der mit einer so grossen Kraft nach Vernichtung des entgegengesetzten elektrischen Zustandes fortdauernden Vereinigung der Korper keinen Aufschluss. Ist dies die Wirkung einer besonderen, den Atomen beiwohnenden Kraft, wie die elektrische Polarisation, oder ist dies eine Eigenschaft der Elektrizität, welche bei den gewöhnlichen Erscheinungen nicht wahrnehmbar ist? Versucht man, diese Frage zu entscheiden, so findet man, dass im ersteren Falle, wenn es nämlich die Folge der Wirkung einer fremden Kraft wäre, die Fortdauer der Verbindung nicht dem Einflusse der Elektrizität unterworfen sein dürfte, und dass in dem anderen Falle die Wiederherstellung der elektrischen Polarität selbst die stärkste chemische Verbindung aufheben müsste. Auch wissen wir, dass die Entladung der elektrischen Batterie die chemische Verwandtschaft übertrifft und die verbundenen Körper trennt, das heisst, dass sie die Kraft, wodurch die Atome nach der elektrochemischen Entladung verbunden blieben, überwindet oder vernichtet. Man kann z. B. vermittelst einer kleinen elektrischen Batterie von 8 oder 10 Paaren Zink- und Silber-Scheiben von der Grösse eines Thalers das Kali bei Gegenwart von Quecksilber zersetzen; dies zeigt, dass das, was wir Vereinigungs-Verwandtschaft, chemische Verwandtschaft nennen, eine notwendige und unveränderliche Beziehung mit den elektrochemischen Erscheinungen habe, obgleich wir sie nicht durch die bis jetzt bekannten Entladungs-Erscheinungen der durch Reibung erregten Elektrizität erklären können.

Die über die gegenseitigen elektrischen Beziehungen der Körper gemachten Versuche haben uns gezeigt, dass jene in zwei Klassen geteilt werden können: in elektropositive und in elektronegative. Die zur ersten Klasse gehörigen einfachen Körper, sowie ihre Oxyde nehmen immer positive Elektrizität an, wenn sie mit einfachen Körpern oder Oxyden der zweiten Klasse in Beruhrung kommen, und die Oxyde der ersten Klasse verhalten sich immer zu den Oxyden der zweiten, wie die Salzbasen zu den Säuren.

Man glaubte, die elektrische Reihe der brennbaren Körper sei von der ihrer Oxyde verschieden; aber, obgleich die verschiedenen Oxydationsstufen einiger Körper Ausnahmen zeigen, so stimmt doch die elektrische Ordnung der brennbaren Körper im allgemeinen mit der der Oxyde auf die Weise überein, dass die mit den stärksten Verwandtschaften begabten Oxydationsstufen der verschiedenen Radikale sich zu einander verhalten, wie die Radikale selbst.

Werden die Körper nach ihren elektrischen Dispositionen geordnet, so entsteht ein elektrochemisches System, welches nach meiner Meinung am besten von allen sich eignet, eine Idee von der Chemie zu geben. Ich werde weiter unten darauf zuruckkommen.

Der Sauerstoff ist der elektronegative Körper. Da er niemals, in Beziehung auf irgend einen anderen, positiv ist, und da es, nach allen bis jetzt bekannten chemischen Erscheinungen, wahrscheinlich ist, dass kein Element unserer Erde elektronegativer sein kann, so legen wir ihm eine absolute Negativität bei. Auch ist er in dem elektrochemischen

Systeme der einzige Körper, dessen elektrische Beziehungen unveränderlich sind. Die anderen sind in dem Sinne veränderlich, dass ein Körper in Beziehung auf einen anderen negativ und in Beziehung auf einen dritten positiv sein kann; so sind z. B. der Schwefel und das Arsenik in Beziehung auf den Sauerstoff positiv und in Beziehung auf die Metalle negativ. Die Radikale der fixen Alkalien und der alkalischen Erden sind dagegen die elektropositivsten Körper; sie sind es aber in wenig verschiedenen Graden, und an dem positiven Ende der elektrischen Reihe ist kein Körper so elektropositiv, wie der Sauerstoff elektronegativ ist.

In der Meinung, es musse einen solchen Körper geben, vermuteten zwar einige Chemiker, es sei dies der Wasserstoff und es rührten die elektropositiven Eigenschaften der Körper immer von einem Anteile Wasserstoff her, den sie enthielten; aber diese Vermutung, welche sich auf keine andere Thatsache, als auf die grosse Sättigungs-Kapazität des Wasserstoffs stützt, hat niemals allgemeinen Beifall erhalten, und man braucht nur einen Blick auf die Eigenschaften des Wasserstoffs und der anderen elektropositiven Körper zu werfen, um sie unwahrscheinlich zu finden. Auch weiss man nun, dass sich der Wasserstoff mit dem Kalium verbinden zu können scheint, worin er das elektronegative Element wäre, und dass das Wasser in seinen Verbindungen mit den Salzbasen die Stelle der Säure spielt, weil bei Zersetzung von Kalkerde- oder Baryterde-Hydrat durch die Säule sich das Wasser am positiven Pole ansammelt, während die Erde zum negativen geht.

Wenn man die Körper nach dem Zunehmen ihrer positiven Eigenschaften ordnet, so findet man in der Mitte dieser Reihe Körper, deren spezifische elektrochemische Eigenschaften wenig ausgezeichnet sind, und die man ebenso gut in die eine wie in die andere elektrische Klasse setzen könnte. Diesen Körpern fehlen indessen nicht die elektrochemischen Eigenschaften; sie sind in Beziehung auf die ihnen vorhergehenden elektropositiv und in Beziehung auf die nach ihnen folgenden negativ.

Folgende ist ungefähr die Ordnung, in welcher die einfachen Körper hinsichtlich ihrer allgemeinen elektrochemischen Eigenschaften und derjenigen ihrer stärksten Oxyde auf einander folgen:

Sauerstoff
Schwefel
Stickstoff
Chlor
Jod
Fluor
Phosphor
Selen
Arsenik
Chrom
Molybdän
Wolfram
Bor
Kohlenstoff
Antimon
Tellur
Tantal
Titan
Kiesel
Osmium
Wasserstoff.

—

Gold
Iridium
Rhodium
Platin
Palladium
Quecksilber
Silber
Kupfer
Uran
Wismuth
Zinn
Blei
Cerium
Kobalt
Nickel
Eisen
Cadmium
Zink
Mangan
Zirconium
Aluminium
Yttrium
Beryllium
Magnesium
Calcium
Strontium
Baryum
Lithium
Natrium
Kalium.

Ich sagte, diese ist ungefähr ihre Ordnung. Bis jetzt hat man diese Materie so wenig untersucht, dass sich noch nichts ganz Gewisses hinsichtlich dieser relativen Ordnung bestimmen lässt, die wohl nicht mehr dieselbe bleiben möchte, wenn man alle auf diesen Gegenstand sich beziehenden Umstände besser kennen wird.

Es ist natürlich, sich vorzustellen, dass die elektrochemischen Eigenschaften der Körper sich unter einander verhalten würden,

wie ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff, und dass diese Reihe zu gleicher Zeit ihre Ordnung nach dieser Verwandtschaft anzeigen werde. Indessen verhält es sich nicht so; Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff sind sehr elektronegative Körper; gleichwohl reduzieren sie mehrere der elektropositiveren. Ausserdem steht die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff nicht in einem unveränderlichen Verhältnisse; sie verändert sich nach der Temperatur. Bei einem gewissen Hitzgrade reduziert das Kalium das Kohlenoxydgas, bei einem anderen Grade wird das Kali von der Kohle reduziert. Das Quecksilber oxydiert sich bei dem Kochpunkt, und bei einer höheren Temperatur hat es zum Sauerstoff keine Verwandtschaft mehr u. s. w. Ferner werden oft bei unseren Versuchen die Körper durch eine zusammengesetzte Verwandtschaft oxydiert oder reduziert, nach welcher man nicht ihre relative Verwandtschaft zum Sauerstoff beurteilen darf. Es ist also dieser Umstand, dass die gegenseitigen elektrischen Beziehungen der Körper nicht gleichen Schritt halten mit dem Grade ihrer relativen Verwandtschaft zum Sauerstoff, nicht dem elektrischen Systeme entgegen, obgleich er auf den ersten Anblick einen Widerspruch zu enthalten scheint; und weiter unten werde ich zu zeigen versuchen, wie man dieses Verhältnis erklären kann.

Lange vorher, ehe man die elektrischen Beziehungen der brennbaren Körper ahnte, hatte man ihre Oxyde in Sauren und in Basen eingeteilt: die ersteren bilden die elektronegative Klasse und die zweiten die elektropositive, und diese Körper stehen unter sich in einer solchen Beziehung, dass oft eine schwache Säure einer stärkeren als Base dient, und dass eine schwache Base oft die Rolle einer Säure in Beziehung auf eine stärkere Base spielt.

Die aus einer Säure und einer Base zusammengesetzten Salze üben noch unter sich elektrische Reaktionen von zweierlei Art auf einander aus, nämlich sowohl zersetzende, wodurch sich die Elemente in anderen Verhältnissen mit einander verbinden, als auch verbindende, indem sich zwei Salze mit einander verbinden und ein Doppelsalz bilden, wobei alsdann das eine Salz eine elektronegative und das andere eine elektropositive Reaktion ausübt. Die erstere (die zersetzende) beruht auf den spezifischen elektrischen Reaktionen der einzelnen Elemente, die das Bestreben haben, sich vollkommener zu neutralisieren, die zweite (die verbindende) hängt im Gegenteil von der elektrischen Reaktion des ganzen zusammengesetzten Atoms ab, welches als Ganzes, mit Beibehaltung seiner Zusammensetzung besser neutralisiert zu werden strebt.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Ein neuer elektrischer Ofen. — Girod. (»Journal de l'Electrolyse« 1903, 163, 2.)

Einen neuen elektrischen Ofen hat Girod konstruiert und beschrieben. Derselbe soll in erster Linie für die Elektrometallurgie des Eisens dienen, muss jedoch die Probe auf seine Brauchbarkeit noch ablegen. Der Ofen besteht aus einem Graphittiegel A, der je nach Bedarf durch einen Tiegel aus feuerfestem Mauerwerk ersetzt werden kann und von aussen her erhitzt wird. Diese Erhitzung wird durch den Widerstand hervorgebracht, den ein den Tiegel A umgebendes Graphitgemenge B dem elektrischen Strom entgegensetzt. Die Zuführung des Stromes geschieht durch die Pole P_1, P_2, die sternförmig um den Tiegel herum angeordnet und durch Isolationsmasse von einander getrennt sind. Auch diese Pole konnen aus einem Graphitgemenge bestehen und dadurch gleichzeitig zur Erhitzung dienen. Der Ofen ist um eine horizontale Achse drehbar, die zugleich zur Stromzuleitung dient. Die Kabel, welche den Strom zuleiten, werden bei F befestigt und zur Ueberleitung derselben auf die Pole dienen die Metallschuhe C.

Der Strom soll den Tiegel A durch Widerstandserhitzung glühend machen und dadurch die im Innern desselben befindlichen Körper zum Schmelzen bringen. Um das Anlassen des Stromes zu erleichtern, werden zunächst die Pole P_1 und P_2 durch dünne eiserne Drähte verbunden, die entweder ebenfalls als Widerstände dienen oder so bemessen sein konnen, dass sie bei einem gewissen Betrag der Stromintensität durchschmelzen. Man kann dieses Durchschmelzen bei einer beliebigen Spannung, ob diese nun 20 oder 25 der 70 oder 80 Volt beträgt, erzielen.

Für gewisse metallurgische Prozesse soll der Tiegel eine mehr längliche Form haben. Trotzdem der Ofen noch nicht in Gebrauch genommen ist, versichert sein Erfinder, dass er sehr sparsam arbeitet, und insbesondere sollen sich seine

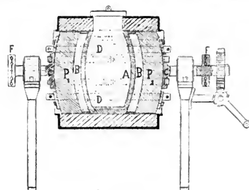


Fig. 194.

Elektroden nie abnützen, da sie mit einer reduzierenden Masse in Verbindung stehen. Ausser zu metallurgischen Operationen soll er sich auch besonders zur Herstellung von Glas mit Hilfe der Elektrizität eignen. N.—

Neue Anordnung des Harmet'schen elektrischen Ofens. (»Electrical World and Engineer«, 1903, 765). Die bekannte von uns bereits beschriebene (siehe diese Zeitschrift 1903, No. 5, S. 125) Anordnung der Harmet'schen Oefen ist in jüngster Zeit etwas abgeändert worden, wie aus der an obiger Stelle befindlichen Beschreibung, sowie aus drei amerikanischen Patenten hervorgeht, die Harmet am 27. Oktober v. J. erteilt worden sind. Bei der früheren Anordnung standen die beiden ersten Oefen, der Schmelzofen und der Reduktionsofen übereinander, und der Schmelzofen hatte eine nach unten zu sich verjüngende Form. Die neue Anordnung unterscheidet sich hiervon dadurch, dass die beiden Oefen nebeneinander angeordnet sind, und zwar mit gleich hohen, durch eine Brücke verbundenen Gichtöffnungen. Die Form des Schmelzofens ist in der Weise abgeändert,

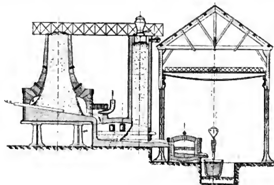


Fig. 195.

dass er einen Schachtofen darstellt, dessen Wände von oben gerechnet bis zum ersten Drittel vollkommen parallel laufen. An der Stelle, wo das erste Elektrodenpaar einmündet, beginnen sie sich erst allmählich, dann immer stärker von einander zu entfernen, bis sie zuletzt plötzlich und unvermittelt in den eigentlichen Schmelzraum übergehen, der einen Herd mit geneigter Sohle darstellt. Da, wo der innere Schachtraum die Form eines Kegels hat, münden ungefähr in der Mitte desselben die zweiten Elektroden ein. Die Sohle des Schmelzofens ist so angeordnet, dass das Schmelzgut von ihr aus direkt in den unteren Teil des Reduktionsofens gelangt, wo sich ihm die aus dem Schachte kommenden Beimengungen zugesellen. Diese Anordnung bedingt, dass die Sohle des Schmelzofens höher steht als diejenige des Reduktionsofens. Am dritten Ofen endlich, am Raffinationsofen ist nichts geändert worden, ausser, dass Harmet nunmehr die Raffination

ebenfalls auf elektrischem Wege vorzunehmen sich anschickt. N.—

Die Vorgänge in der Cooper-Hewittlampe. — v. Recklinghausen. (Am. Inst. El Eng. n. »Ztschr. f. Elt.« Wien. 1903. 23. 84.)

Cooper-Hewitt hat den Vorgang der Leitung der Elektrizität durch Gase studiert und fand, dass man zwischen folgenden drei Widerständen zu unterscheiden hat. 1. Positiver Elektrodenwiderstand oder Anodenwiderstand. 2. Widerstand des Gases. 3. Negativer Elektrodenwiderstand oder Kathodenwiderstand. Der letzte ist der bedeutendste. Der Widerstand in gewöhnlichen Vakuumröhren, Geisslerröhren u. dgl. ist ausserordentlich hoch, was grösstenteils dem Kathodenwiderstand zuzuschreiben ist. Wenn wir eine Röhre von geringem Widerstand wünschen, müssen wir eine Kathode von geringem Widerstand verwenden. Nach der Definition von Cooper-Hewitt brauchen wir dazu eine Elektrode, die der Strom fortwährend zersetzt, zum Sieden bringt oder anderweitig ändert. Quecksilber eignet sich sehr gut zur Kathode. Es wird durch Berührung mit der Anode oder durch die Durchschlagsspannung zur Zersetzung gebracht. Der Vorgang der »Zersetzung« besteht hier aus Verdunsten, Kondensieren an den Wandungen und neuerlichem Verdampfen. Die Durchschlagsspannung bei Quecksilber ist 6000—30000 Volt, die normale Spannung, die zur Ueberwindung des Widerstandes notwendig ist, 5 Volt. Die allergeringste Stromunterbrechung hat sofort das Wiederanwachsen des Kathodenwiderstandes zur Folge. Auf dieser Eigenschaft beruht eben der Cooper-Hewitt-Unterbrecher. N.

Ueber Erzschmelzen mit Chlorbehandlung und Elektrolyse. J. Swinburne. (Electrical Review, Vol. 53, p. 121—122, 17. Juli 1903.)

Eine Arbeit mit obigem Titel wurde kürzlich vor der neugegründeten Faraday-Gesellschaft vorgetragen und darin die von Ashcroft und dem Verfasser selbst ausgearbeitete Methode für Bearbeitung von Sulfiderzen beschrieben. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass ein einfaches oder gemischtes Metallsulfid in geschmolzenem Zustande mit Chlor behandelt wird, wobei unter geeigneten Bedingungen Schwefel abgegeben wird, der kondensiert werden kann, während ein einfaches oder gemischtes Chlorid der ursprünglichen Metalle übrig bleibt. Dieser Chloridrückstand wird hierauf chemisch behandelt und alle seine metallischen Bestandteile schliesslich durch Zinn ersetzt, bis das schliesslich erhaltene Zinkchlorid durch Elektrolyse im geschmolzenen Zustande zersetzt werden kann, wobei die zum Aufschliessen einer neuen Erzmenge erforderliche Chlormenge abgegeben wird. Bei der Methode werden demgemäss alle Bestandteile des Minerals als Elemente gewonnen, ausgenommen Eisen und Mangan, welch letztere in der Farbe ihrer höchsten Oxyde erhalten werden. Ersteres lässt sich nach einem Verfahren bearbeiten, bei dem im Ofen seine Farbe entwickelt wird und es verkaufsfähig wird als Oxydfarbstoff oder sich zu wirklich reinem Eisen reduzieren lässt, wenn dafür ein geeigneter Markt vorhanden sein sollte. Das einzige erforderliche Reagens ist Zinkchlorid, Zink selbst oder Salzsäure, je nach den Versuchsbedingungen. Letztere nur in solcher Menge, dass ein kleiner chemischer und mechanischer Verlust kompensiert wird.

A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm. — Charles Grange in Aiguebelle. — D. R. P. No. 139 097.

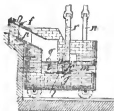


Fig. 196.

Der Ofen dient zum Schmelzen des in einem Schachtofen erzeugten Eisenschwammes. Der Schmelzraum ist durch eine Zwischenwand in zwei Kammern *i* und *k* geteilt, die durch eine Oeffnung *l* mit einander in Verbindung stehen. Durch diese Anordnung, nämlich durch die in bekannter Weise als Schlackenschütze dienende Zwischenwand, soll vermieden werden, dass die Schlacken mit der Kohlenelektrode *r* in Berührung kommen, weil sonst die Arbeitsleistung infolge der schlechten Leitungsfähigkeit der Schlacken verringert werden würde. Ferner wird verhindert, dass bei dem Abstechen des Metalles Luft zu dem reduzierten Eisenerz gelangt. Zu diesem Zwecke wird die Ausflussöffnung *m* für das Metall etwas oberhalb der Oberkante der Oeffnung *l*, welche die beiden Kammern mit einander verbindet, angeordnet, so dass diese Oeffnung *l* mit flüssigem Metall gefüllt bleibt, wenn man Metall ausfliessen lässt.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. No. 139 170. (Zusatz zum Patente 123 832.)

Zwecks Herstellung gepasteter Elektroden werden durch Giessen, Pressen u. s. w. hergestellte Metallplatten oder -streifen, welche breite Zwischenräume zwischen den Rippen aufweisen, mit wirksamer Masse gefüllt,

getrocknet, sodann zu dünnen Platten mit dünnen und niedrigen Rippen ausgewalzt und darauf zu Elektroden zusammengesetzt.

Verfahren zur Verhütung des Reissens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge. — Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellershausen. — D. R. P. No. 139 372.

Das Reissen und Abrollen der Niederschläge auf Formen aus Wachs, Guttapercha o. dgl. lässt sich vermelden, wenn man auf der Matrize am Rande der Prägung eine oder mehrere unterschnittene Vertiefungen herstellt. Werden diese unterschnittenen Flächen ebenfalls sorgfältig durch Graphit leitend gemacht, so lagert sich auf ihnen Metall zusammenhängend mit dem Niederschlage auf der Prägefläche der Matrize ab, und das auf der unterschnittenen Fläche befindliche Metall kann der durch Spannung im Niederschlage hervorgerufenen Neigung zum Abrollen nicht folgen, verhindert vielmehr das Abrollen des Niederschlags von der Bildfläche der Matrizen.

Der gleiche Zweck wird erreicht, wenn die graphitierte Bildfläche der Wachs- oder Guttaperchamatrizen mit einer metallischen, mit der Matrize sicher verbundenen Einfassung versehen wird. Die Wirkung dieser Anordnung ist die, dass der Niederschlag sich mit der metallischen Einfassung fest verbindet und genügend fest an ihr haftet, um der Spannung im Niederschlage auf der graphitierten Matrizenfläche zu widerstehen und somit das Abrollen und Reissen des Niederschlags zu verhindern.

Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittelst Quecksilberkathode. — James Dick Gilmour in Glasgow. — D. R. P. No. 139 389.

Die Vorrichtung besteht aus zwei unter Freilassung eines Durchtrittsraumes in einander angeordneten Gefässen. Das äussere, das zur Auswaschung bezw. Zerlegung des gebildeten Amalgams dient, steht einerseits durch mit Flüssigkeitsverschlüssen oder Rückschlagventilen ausgestattete Rohre mit dem inneren, dem eigentlichen elektrolytischen Gefässe und andererseits mit einer Druckleitung in Verbindung, durch welche mittelst einer Pumpe stossweise die Waschflüssigkeit für das Amalgam in das äussere Gefäss ein und unter dem Boden des inneren Gefässes entlang durch das auszuwaschende Amalgam hindurchgedrückt wird, dabei zugleich eine Zirkulation des Quecksilbers zwischen den beiden Gefässen bewirkend.

Verfahren, galvanische Metallniederschläge auf Celluloidgegenständen fester haften zu machen. — Adolf Neubauer, Rudolf Grotte und Franz Kalons in Tachau, Böhmen. — D. R. P. No. 139 447.

Der in bekannter Weise zum Leitendmachen der Gegenstände dienenden Silbernitratlösung wird ein Lösungsmittel des Celluloids, z. B. Acceton, zugefügt, welches ein tieferes Eindringen der Silberlösung und dadurch ein besseres Haften des Niederschlags bewirkt.

ALLGEMEINES.

Ueber die Elektrochemie und ihre Zukunft in Italien schreibt Dr. A. Bolis-Mailand in der »Chemiker-Zeitung«: In wenigen Ländern ohne Steinkohle, in denen dementsprechend das Verbrennungsmaterial teurer ist als in anderen Staaten, haben die neuen Entdeckungen der Elektrotechnik, besonders die Anwendung der Elektrizität als Betriebskraft, eine so rasche Anwendung gefunden wie in Italien. Es ist zu beachten, dass die topographischen Verhältnisse Italiens (besonders in Norditalien) ausserordentlich günstig für elektrotechnische Unternehmungen sind, und zwar wegen des Reichtums an natürlichen Kraftquellen, wie Wasserfällen u. s. w. Kein Wunder daher, dass diese günstigen Naturverhältnisse und die berühmten Elektrotechniker, welche in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in Italien erstanden, die italienische Elektrotechnik in einen Zustand versetzt haben, der tatsächlich als blühend zu bezeichnen ist, und welcher die besten Voraussetzungen für die Zukunft der »weissen Steinkohle« rechtfertigt.

Auch die Chemie hat die bedeutenden Fortschritte der Elektrotechnik in Italien sehr empfunden, und einem ihrer jüngsten Zweige, der Elektrochemie, lässt sich in Italien ein günstiges Schicksal voraussagen. Die erste elektrochemische Industrie, die in Italien begründet wurde, war die Acetylen- und Karbidindustrie, die erst im Jahre 1897 zu erscheinen begann und zur Zeit eine sehr wichtige geworden ist. Dies wird bestätigt durch folgende Ziffern: Im Jahre 1897 betrug die Produktion von Calciumkarbid nicht mehr als 5000 dz, 1900 dagegen 28 000 dz im Werte von 950 000 L. und im letzten Jahre 96 000 dz (2 880 000 L.). Obschon weniger entwickelt als die vorgenannte Industrie, macht die Fabrikation von elektrolytischer Soda, sowie von Aetzsoda und Chlorkalk auf elektrochemischem Wege gute Fortschritte und ist schon ziemlich entwickelt. In der Zeit von 1897 bis 1902 einschliesslich wurden 11 Aktiengesellschaften für elektrochemische Industrie begründet, welche ein Kapital von 32 200 000 L. darstellen. Wenn einige dieser Unternehmungen gescheitert sind, so sind die Gründe hierfür weitmehr in Administrationsfehlern als in Krisen der Industrie zu suchen.

Wie schon früher berichtet wurde, befinden sich die technisch-chemischen Studien in Italien, allgemein gesprochen, in keinen guten Verhältnissen, sodass man besonders auf Anregung der chemischen Gesellschaft in Mailand daran denkt, sie einer radikalen Reform zu unterziehen. Die elektrochemischen Studien haben dagegen in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht. Eine Schule der Elektrochemie (Direktor Prof. Dr. Miolati) besteht schon in Turin; eine ebensolche Schule, der der Name der neugeborenen Prinzessin Jolanda von Savoyen verliehen wurde, wurde in Mailand an der dortigen technischen Hochschule begründet. Zum Direktor derselben wurde Prof. Dr. G. Carrara ernannt.

Das vielumstrittene Problem der Schaffung einer organisch-chemischen Industrie in Italien wird sehr wahrscheinlich seine Lösung in den neueren Anwendungen der Elektrizität auf die organische Chemie, wie z. B. der elektrolytischen Reduktion der Nitroverbindungen, finden.

Die Platinausbeute Russlands, welche 95 % der Welterzeugung liefert, soll, eingelangten Nachrichten zufolge, im Jahre 1902 nahezu 400 Pud ergeben haben. Da sich die russischen Grubenbesitzer mit der Affinierung

des Metalles nicht selbst beschäftigen, so wurde dieselbe ganz von ausländischen, hauptsächlich englischen Unternehmern durchgeführt, welche das Rohplatina um 6000 bis 7000 Rubel (in letzter Zeit um 9000 Rubel) pro Pud in Russland ankauften und das affinierte Platina um 16000 bis 17000 Rubel pro Pud verkauften. Der grosse Reingewinn der ausländischen Affinierungsanstalten hat im Berichtsjahre die Gründung einer Gesellschaft hervorgerufen, um in Russland selbst den Affinierungsprozess vorzunehmen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. Albert, Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1904. VIII. Jahrgang. Mit einer Beilage. Berlin W., Verlag von M. Krayn. Preis 4,— M.

Der Kalender ist dieses Jahr etwas später erschienen als früher, was darin seinen Grund hat, dass die diesmal ganz ausserordentlich eingehende Umarbeitung mehr Zeit in Anspruch nahm als vorauszusehen war. Wir entnehmen über die Gesichtspunkte, welche den Herausgeber leiteten, der Vorrede folgendes:

»Auch in diesem Jahre war es mein Bestreben, beiden Teilen gerecht zu werden: sowohl den wissenschaftlich arbeitenden Elektrochemikern, wie auch den Technikern. Einzig und allein dieses Bestreben hat mich geleitet, und es war mein Ziel, ein brauchbares Handbuch sowohl für das Laboratorium wie für die Technik zu schaffen. Die Rücksicht hierauf liess alles weitere zurücktreten, manchmal sogar meine eigene Ueberzeugung. So war mir, um nur ein Beispiel anzuführen, wohl bewusst, dass die Naumann'sche Tabelle der Wärmetönungen mit den Ergebnissen der modernen wissenschaftlichen Forschungen nicht mehr im Einklang steht; ich beliess sie aber trotzdem auch in der neuen Auflage, denn die gesamte chemische Technik rechnet ausschliesslich mit ihr und die in ihr enthaltenen Werte bilden nach wie vor die Grundlage aller technischen Kalkulationen. Für die Technik erfüllt sie im übrigen auch ihren Zweck, wenn sie auch vor der Wissenschaft nicht mehr standzuhalten vermag. Das Gleiche im umgekehrten Sinne ist der Fall mit einer Anzahl von Tabellen, die als Ergebnisse rein wissenschaftlicher Forschungen bezeichnet werden müssen und die in den Laboratorien vielfach benützt werden, wenn ihnen auch nicht der mindeste technische Wert zukommt. Hierher gehören z. B. viele Tabellen über Ionengrössen, deren Zahlen in Lösungen von so grosser Verdünnung bestimmt wurden, wie sie in der Praxis niemals vorkommen, und deren Zahlen zum Teil auch nur für diese weitgehenden Verdünnungen, sowie für Laboratoriumsverhältnisse Geltung haben. Durch diesen streng unparteiischen und vollkommen objektiven Standpunkt hoffe ich, dass es mir gelungen ist, beiden Teilen gerecht zu werden und ein Werk geschaffen zu haben, das sowohl im Laboratorium wie in der Technik seinen Zweck erfüllt.«

»Wie in den Vorjahren, so wurden auch in diesem Jahre alle Tabellen sorgfältig revidiert; veraltete wurden ausgemerzt und zahlreiche neue eingesetzt. Die Verbesserungen beziehen sich auf fast alle Kapitel, sogar auf den in den früheren Auflagen immer unverändert gebliebenen mathematischen Teil, der durch eine neue Logarithmentafel verbessert und um die Fundamentalgleichungen der Integral- und Differentialrechnung vermehrt wurde. Das Kapitel »Technische Elektrolyse« erfuhr eine bedeutende Erweiterung durch eine Zusammenstellung alles dessen, was bisher über die Erzeugung von Stahl auf elektrischem Wege bekannt ist. Trotzdem ich stets bemüht war, alles, was dem Werke einen lehrbuchartigen Charakter verleihen könnte, zu vermeiden, glaubte ich doch, aus praktischen Gründen eine kurze Beschreibung des Edison'schen wie des Jungner'schen Akkumulators geben zu müssen, da dieselben voraussichtlich in Bälde auf dem deutschen Markte erscheinen dürften und es somit wünschenswert sein könnte, sich über die wichtigsten auf sie bezüglichen Daten zu orientieren.«

Steinmetz, Charles Proteus, Theoretische Grundlagen der Starkstrom-Technik. Uebersetzt von J. Hefty, Ingenieur. Autorisierte deutsche Ausgabe. Mit 143 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1903. Preis M. 9,—, geb. M. 10,—.

Es ist erfreulich, dass in vorliegendem Werke Gelegenheit geboten ist, in einer vorzüglichen deutschen Uebersetzung eine Arbeit unseres deutschen Landsmannes Steinmetz kennen zu lernen, der schon seit Jahrzehnten in Amerika lebt und wirkt und dadurch besonders in neuerer Zeit den Fachgenossen seiner alten Heimat etwas entfremdet worden ist. Es existieren so viele amerikanische Werke, unter denen wir nur das von Parshall und Hobert über Ankerwickelungen hervorheben wollen, an denen Steinmetz in reger Mitarbeit beschäftigt war, und die in Deutschland vollkommen unbekannt sind. Wenn das vorliegende Werk demnach auch nur einen kleinen Teil von all dem bietet, was Steinmetz geleistet hat und zu geben imstande ist, so ist sein Wert deshalb ein nicht minder grosser. Gerade in Amerika hatte der Verfasser Gelegenheit, sich einen Ueberblick darüber zu verschaffen, welche von den Theorien über den Starkstrom die wirklich brauchbaren und grundlegenden sind, und er hat dieselben in Form eines kurzgefassten Lehrbuches hier niedergelegt. Die Darstellung ist eine ausserordentlich klare und sie beschränkt sich nur auf das Notwendige und Tatsächliche, das sie aber in vertiefter Form gibt. Die Uebersetzung ist vorzüglich gelungen, sodass sie dem Originale vollkommen gerecht wird. Es ist zu hoffen, dass diesem Werke des bekannten Elektrotechnikers bald noch weitere folgen mögen.

Leblanc, Dr. Max, ord. Prof. und Direktor des physikalisch-chemischen (elektrochemischen) Instituts der technischen Hochschule Karlsruhe. **Lehrbuch der Elektrochemie.** Dritte vermehrte Auflage. Mit 31 Figuren. Leipzig. Verlag von Oskar Leiner. 1903. Preis M. 6,—, geb. M. 7,—.

Wir haben bereits in früheren Besprechungen (siehe Jahrg. II, S. 215 und Jahrg. VII, S. 119) darauf hingewiesen, dass dieses Werk seinen Titel vollkommen mit Unrecht führt, und dass es weit davon entfernt ist, ein Lehrbuch der Elektrochemie zu sein, sondern dass man es präziser als ein Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf grund der Ionentheorie nennen könnte. Diese unsere Ansicht haben wir bereits früher ausführlich begründet und wir haben dem damals Gesagten heute nichts weiter hinzuzufügen. Wenn auch in der neuen Auflage der Versuch gemacht wurde, die

theoretischen Auseinandersetzungen durch Beispiele aus der Praxis zu beleben, so hat dies zur Komplettierung des Inhalts auch nicht im entferntest ausreichenden Massstabe beigetragen, und das Werk bleibt nach wie vor ein rein theoretisches, dessen Inhalt dem umfassenden Titel nicht entspricht. Vielleicht verbindet sich der Verfasser für die Bearbeitung der nächsten Auflage mit einem Praktiker, der die Ausarbeitung des fehlenden praktischen Teiles übernimmt, oder er entschliesst sich dazu, den Titel abzuändern.

GESCHÄFTLICHES.

Société anonyme des manufactures de câbles, accumulateurs et appareils électriques, Seneffe. Unter diesem Namen ist in Belgien eine Gesellschaft zur Herstellung von Kabeln, Akkumulatoren u. s. w. gegründet worden.

Zur Geschäftslage der Elektrizitäts-Industrie schreibt die »Frkf. Ztg.« folgendes: Von allen Seiten wird aus der Elektrizitäts-Industrie seit geraumer Zeit eine wesentliche Besserung hauptsächlich dahin berichtet, dass die Beschäftigung der Werke sich durchweg stark gehoben hat. Hierzu ist daran zu erinnern, dass auf die beispiellos kräftige Entwickelung, die unsere Elektrizitäts-Industrie während des Konjunktur-Aufschwungs genommen hat, in den Jahren 1900 bis 1902 ein heftiger Rückschlag gefolgt war, der für die Gesellschaften um so empfindlicher wurde, als sie ihre Leistungsfähigkeit durchweg auf dauernde Hochkonjunktur zugeschnitten hatten und nun sehen mussten, dass nicht nur die Preise ihrer Fabrikate und Ausführungen vielfach unter die Selbstkosten zurückgingen, sondern auch, dass selbst zu diesen reduzierten Preisen keine ausreichende Beschäftigung hereinzuholen war. Es entstand ein zügelloser Wettbewerb unter den Werken, dessen naturgemässe Folge ein weiterer Preisdruck war. Die Pflicht der Selbsterhaltung zwang schliesslich zu den bekannten Interessenvereinigungen: Schuckert mit Siemens & Halske, Union mit Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft. Dadurch wurde eine Verminderung des Wettbewerbs herbeigeführt. Kurz darauf begann aber auch die Besserung der Beschäftigung. Diese hing, obwohl ihre Anfänge zeitlich mit den gedachten Vereinigungen zusammenfallen, in Wirklichkeit mit ihnen absolut nicht zusammen, vielmehr ist sie in der Hauptsache als eine Folge der gebesserten Konjunktur in der Eisen-Industrie anzusehen. Denn die Eisen-Industrie ist es hauptsächlich, die gegenwärtig die elektrische Industrie alimentiert, wobei es sich grossenteils um die in der Periode des Konjunktur-Rückgangs zurückgehaltenen zahlreichen Bestellungen handelt, während die Errichtung städtischer Zentralstationen sowie die Umwandlung von Pferdebahnen oder die Anlage neuer elektrischer Bahnen dafür erst in zweiter Linie in Betracht kommen. So erklärt es sich auch, dass, abgesehen von einzelnen grossen ausländischen Aufträgen, die u. a. für Valparaiso und Mexiko bei den deutschen Elektrizitätswerken eingegangen sind, die heute vorliegenden Bestellungen sich weit mehr als früher aus kleineren Einzel-Aufträgen zusammensetzen. Der Eingang dieser Bestellungen hat sich etwa seit einem halben Jahre ganz regelmässig vollzogen, so dass die jetzige Zunahme der Auftragsmenge eine aufsteigende Kurve ähnlicher Art ergiebt, wie s. Zt. der Konjunktur-Rückgang eine abfallende gebracht hatte. Man wird wohl nicht fehlgreifen, wenn man annimmt, dass gegenwärtig in der deutschen Elektrizitäts-Industrie durchschnittlich um 25—30% mehr Aufträge vorliegen als zur gleichen Zeit des Vorjahres, welche letztere allerdings eine Periode tiefer Depression war. Bei manchen Werken ist das Auftragsplus sogar noch grösser, namentlich sollen die Siemens-Schuckertwerke sich durch einen besonders hohen Auftragsbestand auszeichnen. Dadurch sind im Augenblick die meisten Werke wieder annähernd bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit beschäftigt, und die vorliegenden Bestellungen stellen auch für geraume Zeit noch die volle Beschäftigung sicher. Die zeitweise stark reduzierte Arbeiterzahl hat sich fast überall wieder ansehnlich gehoben, und in manchen Betrieben werden jetzt wieder ungefähr ebenso viele Arbeiter beschäftigt, wie zur Zeit der Hochkonjunktur. Mit dem reichlicheren Zufluss der Aufträge hat auch der Wettbewerb der einzelnen Gesellschaften unter einander wieder mildere Formen angenommen. Nach dieser Richtung haben die persönlichen Zusammenkünfte gewirkt, welche seit einiger Zeit die Leiter der Elektrizitäts-Gesellschaften in periodischen Zwischenräumen regelmässig veranstalten. Wenn hierdurch bisher handgreifliche Erfolge auch nicht erzielt wurden, so wurden durch diese Zusammenkünfte doch die Leiter der Elektrizitäts-Gesellschaften einander persönlich näher gebracht, und die gegenseitige Aussprache erweist sich für die Werke als wertvoll. Namentlich wird diesen Zusammenkünften das Verschwinden der vorher wiederholt betätigten Konkurrenz von mehr chikanöser Art zugeschrieben, die zuweilen sogar bei wenig oder keiner Aussicht auf ein Geschäft sich trotzdem an dem Wettbewerb weiter beteiligte, obwohl damit nur noch die Bedingungen eines Abschlusses herabzudrücken und auf diese Weise für das kontrahierende Werk der Nutzen zu schmälern waren. Jedoch ist es bisher bei diesen persönlichen Besprechungen nicht gelungen, eine Erhöhung der Verkaufspreise durchzusetzen. Ueberhaupt bilden die noch immer unzulänglichen Preise den wunden Punkt in der Geschäftslage der Elektrizitäts-Industrie. Trotz der starken Zunahme der Beschäftigung haben sich die Verkaufspreise von dem niederen Stande, den sie zur Zeit der Tiefkonjunktur inne hatten, noch kaum erholen können, und alle Bemühungen, hierin eine Besserung zu erzielen, sind bisher erfolglos geblieben. Neuerdings ist davon die Rede, eine Preiskonvention zwischen den grossen Werken in die Wege zu leiten und auf diese Weise eine Hinaufsetzung der Preise zu versuchen. Einstweilen ist es aber bei der grossen Anregung geblieben, und es muss noch als sehr zweifelhaft angesehen werden, ob diese ein greifbares Resultat haben wird. Dem niedrigen Stand der Verkaufspreise ist es jedenfalls zuzuschreiben, dass die Elektrizitäts-Gesellschaften bisher aus ihrer gebesserten Beschäftigung keinen entsprechend gebesserten Nutzen ziehen können. Zwar ist gegen die letzten Jahre wohl durchweg eine Vermehrung des Fabrikations-Gewinns zu erwarten und eine weitere Besserung der Erträge dadurch, dass die General-Unkosten sich bei dem erhöhten Umsatz prozentuell niedriger stellen; es würde aber zweifellos zu Enttäuschungen führen, wenn man auf Grund der starken Beschäftigung der Werke auch nur annähernd solche Gewinne erwarten wollte, wie sie in den früheren Jahren erzielt worden sind. Noch jetzt werden seitens mancher Gesellschaften Aufträge hereingenommen, die

von vornherein Verlust in Aussicht stellen. Der soeben veröffentlichte Abschluss der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft hat gezeigt, dass die bestsituierten Gesellschaften angemessenen Nutzen zu erzielen vermögen, andere Unternehmungen aber sind zufrieden, wenn sich für sie zum Schlusse des Geschäftsjahrs die Deckung der Unkosten und Abschreibungen ergeben wird. Ueberdies lässt sich keineswegs voraussehen, wie lange der starke Zufluss an Aufträgen für unsere Elektrizitäts-Industrie noch anhalten wird. Da gegenwärtig die Eisen-Industrie die Haupt-Auftraggeberin für die Elektrizitätswerke ist, so bleibt abzuwarten, wie nachhaltig sich die Flutwelle von Aufträgen erweisen wird, mit der die Eisen-Industrie unsere Elektrizitätswerke überschüttet, und ob nicht, nachdem die während der Tiefkonjunktur von dieser Seite angesammelten und jetzt zur Vergebung gelangenden Aufträge ausgeführt sein werden, wieder Ebbe eintreten wird. Jedenfalls ist der Beschäftigungsgrad der Elektrizitätswerke gegenwärtig mehr oder weniger von der Lage der Eisen-Industrie abhängig, über welche die Urteile bekanntlich stark auseinandergehen. Immerhin wird man sagen dürfen, dass die deutsche Elektrizitäts-Industrie die kritische Periode der letzten Jahre jetzt einigermassen überwunden hat. Noch harren ihrer grosse Aufgaben, deren Erfüllung bei der bekannten grossen Leistungsfähigkeit unserer Werke hoffentlich mit der Zeit auch ihre Rentabilität wieder in angemessener Weise heben wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 f. S. 17202. Verfahren zur Lichterzeugung mittels durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachter Dämpfe. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21 b. H. 28148. Verfahren zum Formieren von Elektroden für regenerierbare Primärelemente bezw. Sammler. Dr. Konrad Haack, Berlin.

Kl. 21 b. S. 17375. Quecksilberkontaktvorrichtung für galvanische Elemente mit rotierenden Elektroden. Edmund W. Suse, Hamburg.

Kl. 12 h. M. 22303. Vorrichtung zum Entwässern feuchter Stoffe durch gleichzeitige Anwendung von Elektroosmose und Pressung. Möller & Pfeifer, Berlin.

Kl. 21 b. E. 7666. Positive Polelektrode für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten und mit in durchbrochenen Metallbehältern eingeschlossener, aus Nickelhydroxyd bestehender wirksamer Masse. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park.

Kl. 21 h. G. 16492. Elektrische Heizvorrichtung, Fabrik für elektrische Heizung, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 42 i. B. 32719. Elektrisches Widerstandsthermometer für Gefässe mit Rührwerk und dergl. Hans Büchler, Zürich.

Kl. 21 f. M. 21631. Einrichtung zur elektrischen Beleuchtung mittels mit Gas oder Dampf gefüllter Röhren. Moore Electrical Company, New-York.

Kl. 21 f. S. 14751. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrisches Licht. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 h. S. 18124. Verfahren zur Behandlung von Erzen, Metallen und dergl. im elektrischen Ofen. Dr. Walter v. Seemon.

Kl. 40 a. A. 9219. Verfahren zur Chlorierung von Schwefelmetallen auf nassem Wege. Allgemeine Elektro-Metallurgische Gesellschaft m. b. H. Papenburg a. d. Ems.

Kl. 40 a. B. 34653. Verfahren der Gewinnung von Titan aus seinen Sauerstoffverbindungen auf elektrolytischem Wege. Dr. Wilhelm Borchers und Wilhelm Huppertz, Aachen.

Kl. 10 c. F. 16976. Verfahren und Vorrichtung zur Entwässerung von Torf durch gleichzeitige Anwendung von Elektroosmose und Druck. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 40 a. E. 9195. Verfahren der elektrolytischen Darstellung von Erdalkalimetallen, namentlich von Calcium auf feuerflüssigem Wege in kompakter, insbesondere Stangenform. Elektrotechnische Werke G. m. b. H., Berlin.

Kl. 48 a. C. 11323. Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen; Zus. z. Pat. 144548. »Columbus« Elektrizitätsges. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12 i. T. 7896. Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff. Edward Randolph Taylor, Penn-Jan. New-York, V. St. A.

Kl. 21 e. N. 6642. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Barker North, Manningham b. Bradford, Engl.

Erteilungen.

Kl. 21 e. 147792. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 48 a. 147937. Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Kl. 12 l. 148044. Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam. Poul la Cour, Askop b. Vejen, Jütl.

Kl. 21 e. 147980. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 12 q. 148054. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 21 e. 148459. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Barker North, Manningham b. Bradford, Engl.

Kl. 21 h. 148541. Elektrischer Ofen zum Erhitzen von Gasen. Dr. Albert Petersson, Alby, Schweden.

Kl. 40 a. 148439. Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen. Dr. Gustav de Laval, Stockholm.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 b. 210639. Vorrichtung an elektrischen Taschenbatterien und Trockenelementen zum selbsttätigen Anfeuchten des Elektrolytträgers mittels eines nach aussen ragenden Saugers o. dgl. Max Schäfer, Schöneberg b. Berlin.

Kl. 21 h. 210377. Regelbarer elektrischer Heizkörper mit in eine kleinstückige Widerstandmasse eingetauchter Elektrode. Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege Becker & Co., G. m. b. H., Berlin.

Kl. 40 a. 211916. Vorrichtung zum Abstreifen der Wasserstoffblasen von den Kathoden in elektrolytischen Bädern. Siemens & Halske, Akt.-Ges. Berlin.

Kl. 21 g. 212919. Flüssigkeitsstromunterbrecher, bei dem die Unterbrechungen durch von aussen der einen Elektrode zugeführten Stoffe erfolgt. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy, Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 11. Februar 1904.

NEUE ELEKTROANALYTISCHE BEHELFE.

Von *Dr. Heinrich Paweck.*

I.

Eine Rotations-Elektrode.

Es ist in letzter Zeit von F. Foerster-Dresden[1]) darauf hingewiesen worden, bei der Durchführung elektroanalytischer Methoden unter anderem mehr als bisher auch den Umstand zu berücksichtigen, nur solche zu benützen, welche eine gleichförmige Stromdichtenverteilung zulassen. Dieser Bedingung entspricht vollkommen die Drahtnetzelektrode, deren Einführung in die Praxis zum allgemeinen Gebrauche für die jeweiligen elektroanalytischen Metallfällungen, namentlich in den Fabriks- und Hüttenlaboratorien bereits im Jahre 1898 von mir in Vorschlag gebracht wurde[2]). Ein Jahr später ist dann von Cl. Winkler dieselbe Idee aufs neue ausgesprochen worden[3]), worüber sich eine Polemik zwischen Cl. Winkler, Küster und mir entspann[4]). Die Drahtnetzelektrode fand früher nur in speziellen, wenigen, nicht analytischen Fällen Anwendung, z. B. durch Elbs bei der präparativen Darstellung von Jodoform (Platindrahtnetz als Anode, Nickeldrahtnetz als Kathode)[5]); G. Krüss verwendete bei seiner elektrolytischen Trennungsmethode seltener Erden, wobei diese als Hydroxyde ausfielen, eine Kupferdrahtnetzkathode[6]). Zur selben Zeit meiner ersten Publikation über die Drahtnetzelektrode, veröffentlichte H. Specketer seine Arbeit über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Cl, Br, J; die Fällung derselben als AgCl, AgBr, AgJ geschah in diesem besonderen Falle auf Silberdrahtnetzanoden[7]). Auch in der elektrochemischen Grossindustrie bediente man sich der Drahtnetzelektrodenform, z. B. bei der Gewinnung von Aetzalkali und Chlor. Das Gebiet der elektroanalytischen Metallfällung brachte aber bloss die in allen diesbezüglichen Spezialwerken (Classen, Neumann etc.) abgebildeten, allbekannten üblichen Elektrodenformen in Anwendung, bis in dem neuen Vorschlage der allgemeinen Anwendung der Drahtnetzelektrode

[1]) Zts. f. Elch. 1903, p. 764.

[2]) Bericht über den III. int. Kongress f. angew. Chem. Wien 1899, I. B., p. 202; Chem. Z. 1898, p. 646; Oest. B. u. H. Z. 1898, p. 570; Zts. f. Elch. 1898, p. 221.

[3]) D. Chem. Ges., Ber. 1898, p. 2192.

[4]) Chem. Z. 1900, p. 855; Ch. Z. 1900, p. 985 und 986; Oest. Z. f. B. u. H. 1902, p. 150.

[5]) Zts. f. Elch. 1897, p. 113.

[6]) Zts. f. anorg. Chem. 1893, p. 60.

[7]) Dissertation, Universität Göttingen 1898. Zts. f. Elch. 1898, p. 539.

als Kathode für die elektroanalytische Metallfällung ein weiterer Fortschritt verzeichnet werden konnte. Zu vermerken ist, dass öfter in der neueren Litteratur blos Cl. Winkler's späterer Vorschlag bedeutungsvoll angeführt erscheint[8]), während z. B. in dem Handbuche der Elektrochemie 1903 von Prof. Dr. F. B. Ahrens die Sachlage richtig angegeben ist (siehe auch Dr. B. Neumann, Chem. Z. 1900, **24**, p. 455). Während die elektroanalytische Zinkbestimmung praktisch in Hüttenlaboratorien keinen Eingang gefunden hatte, wird dieselbe nunmehr nach dem Berichte H. Nissenson's und H. Danneel's in dem Stolberger Werke mit Zuhülfenahme meiner seinerzeit angegebenen Methode, der Anwendung einer Amalgamier-Messingdrahtnetzkathode und Wägung des Zinks als Amalgam, mit Erfolg betrieben.

Ausser der gleichmässigen Stromdichtenverteilung trägt in vielen Fällen die Durchrührung des Elektrolyten zur bedeutend günstigeren Metallabscheidung bei, oft ist sie geradezu geboten und ausschlaggebend[9]).

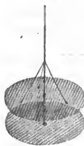


Fig. 197.



Fig. 198.

Obwohl die alten Formen meiner Netzkathoden, wie aus den beigegebenen Abbildungen, Fig. 197 und Fig. 198 ersichtlich, ebenso wie die bekannten Platinscheibenelektroden die Anwendung eines Rotations-

[8]) Siehe z. B. im jüngst erschienenen Lehrbuch d. analyt. Chemie von Prof. Dr. H. Kiliani, 1903, p. 20.

[9]) Z. B. bei der Wismut-Bestimmung nach K. Wimmenauer, Dissertation, Darmstadt 1900.

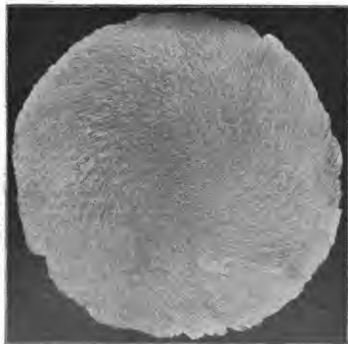


Fig. 199.

apparates zulassen, ist hierbei doch nur eine mässige Durchrührung der Flüssigkeit erzielbar, indem bei der horizontalen Elektrodenanordnung nur die angrenzende Flüssigkeitsschichte, keineswegs aber das ganze Flüssigkeitsquantum zwischen beiden Elektroden die erforderliche Durchrührung erfährt. Versuche, die ich hierüber im elektrochemischen Laboratorium des Herrn Generaldirektors Dr. C. Kellner vor einigen Jahren mit Zuhülfenahme des unten beschriebenen Rotationsapparates anstellte, ergaben manche charakteristische Kathodenbilder. Als Anode diente stets ein Platinnetz, als Kathode eine Zinkscheibe und war die Apparatur so eingerichtet, dass sowohl Anode wie Kathode, allein oder beide zusammen, im gleichen oder entgegengesetzten Sinne zu einander mit gleicher oder verschiedener Tourenzahl (50 bis 100 pro Minute), gedreht werden konnten. Des Interesses halber sei eines dieser Bilder (Fig. 199) vorgeführt, das den Kathodenniederschlag bei der Elektrolyse einer Chlorzinklauge und der horizontalen Anordnung der Elektroden (unten die Kathode, parallel darüber die Anode) darstellt.

Aus diesem Bild ist ersichtlich, dass über den Mittelpunkt der Kathode sich keine Lösung hinwegschiebt und um denselben der Elektrolyt schlierenförmig in verschiedener Dichte über die Kathodenfläche streicht, an welcher die Gasentwicklung eine kaum nennenswerte war.

Cowper-Coles liess sich ein Verfahren patentieren (D. R. P. 124908, 1901), nach welchem die zum Aufnehmen des Niederschlages dienende Kathode während der Niederschlagsbildung mit so grosser Geschwindigkeit (z. B. 1750 Touren pro Minute) in Drehung versetzt wird, dass infolge der zwischen dem niedergeschlagenen Metall und dem Elektrolyten entstehende Reibung ein besonderes Glätten oder Polieren des Niederschlages überflüssig gemacht wird. Gleichzeitig ist damit auch ermöglicht, eine erheblich grössere Stromdichte, als seither anzuwenden thunlich war, zu benutzen, z. B. 20 Amp. pro qdm.

Bei der Ausarbeitung meines Verfahrens zur elektrolytischen Zinkabscheidung, hauptsächlich zur Verzinkung von Eisengegenständen (Oest. Patent 12579, 1903) habe ich unter anderem auch Versuche gemacht, die Eisenverzinkung mit bisher noch nie angewendeten Stromdichten durchzuführen. Es wurden Zinkplatten um eine gemeinsame Axe speichenartig gruppiert, vertikal in das Bad eingesetzt und in schnelle Rotation versetzt, wobei die Anodenplatten an der nun eingehängten zu verzinkenden Eisenplatte sich knapp in rascher Aufeinanderfolge vorüber bewegten.

Es wird durch diese Anordnung eine intensive Mischung des Elektrolyten sowie eine abwechselnde Stärkung und Schwächung des Stromes bewirkt und wurden dabei Stromdichten je nach der Umdrehungsgeschwindigkeit der Anoden von 10 bis 15 Amp. pro qdm erzielt. Der Zinkniederschlag war fein krystallinisch silberglänzend, ohne Schwammansatz. Seither gelang es mir durch besondere Wahl des Elektrolyten dieselbe Stromdichte auch ohne Badbewegung zu erzielen, wobei das Zink homogen, ohne Schwamm, metallisch ausfallt; über diesen speziellen Fall wird nach Abschluss der Patentangelegenheit berichtet werden.

F. A. Gooch und H. E. Medway[10]) benützen zur Erzielung desselben hohen Effektes grosser Stromdichten in der Elektroanalyse einen Platintiegel, in dessen obere Oeffnung ein festsitzender Gummistopfen eingesetzt wird, durch dessen Durchbohrung die Welle des Elektromotors ragt. Wird der Tiegel als Kathode in rasche Rotation (600—800 Umdrehungen) versetzt, so können z. B. 0,25 g Cu in 15 Minuten bei einer Stromdichte von 13,3 Amp. pro qdm aus schwefelsaurer Lösung gefällt werden.

F. M. Perkin (Chem. News 88, p. 102, 1903, Elektrolytic apparatus, sowie diese Zschft. 1903, p. 202) benützt für elektroanalytische Zwecke Kathoden von cylinderförmiger Platingaze und lässt sie um eine vertikale Axe rotieren. Diese Anordnung ist jedoch nicht so günstig, um eine totale Durchmischung des Elektrolyten zu erreichen; denn der vertikal stehende Cylinder wird bei seiner Drehung die Flüssigkeitsschichte an der Anode nicht veranlassen, sich innig mit dem gesamten Elektrolytquantum stets zu mischen.

Ich habe nun schon vor einem Jahre versucht, auch die Netzelektrode in eine solche Form zu bringen, dass die vollständige Durchrührung des Elektrolyten und die rasche Rotation derart vollführt werden kann, dass mit hoher Stromdichte eine schöne Metallabscheidung erfolgt.

Die neue Elektrodenform ist aus der perspektivischen Abbildung Fig. 200 zu ersehen. Ein kreisförmig geschnittenes Stück Plattindrahtgewebe, Drahtstärke 0,3 mm, ist mit einem 1 mm starken Platindraht eingefasst und verlötet. An zwei gegenüberliegenden Punkten der

[10]) Zts. f. anorg. Chem. 35, p. 414.

Netzeinfassung ist ein 1 mm Platindraht zur Verstärkung angelötet (in der Zeichnung nicht sichtbar) und bildet über den Durchmesser von 6 cm des Netzes hinaus verlängert (Gesamtlänge 12 cm) gleichzeitig den



Fig. 200.

Stromzuführungsdraht, mit welchem die Elektrode an die Axe des Rotationsapparates angeklemmt werden kann. Das Gewicht der Elektrode beträgt ca. 13 g, die Oberfläche ca. 7 qcm.

Bei Ausführung der Elektroanalyse benützt man ein Becherglas, an dessen Innenwand ein Platinblech oder -Netz angeschmiegt wird, und stellt dann den Rotationsapparat so, dass die daran befestigte Rotationselektrode, ins Becherglas eingesenkt, dessen Wandungen nicht streift.

Die Bewegung der Elektrode erfolgt hier nicht wie beim Cylinder parallel zur Anodenfläche, sondern die ganze Flüssigkeitsschichte zwischen der Anode und der Drehungsaxe des Netzes wird stets verschoben. Eine gleich schnelle Mitbewegung der ganzen Zellenflüssigkeit mit dem rotierenden Netze ist grösstenteils dadurch vermieden, dass eben die Kathode als Netz durchbrochen ist und bei der Vorwärtsbewegung der Flüssigkeit, diese zum Teil durch die Maschen in der Schnelligkeit der Bewegung zurückbleibt.

Die Wirkungsweise dieser Netzkathode ist klar und sind damit jene Effekte erzielbar, welche oben angedeutet wurden, sodass mit dieser einfachen Elektrodenform dem Elektroanalytiker bei seinen täglichen praktischen Arbeiten ein weiterer angenehmer Behelf gegeben sein dürfte.

Dass man bisher, namentlich in der Praxis, nicht gerne mit Rotationsapparaten arbeitete, dürfte hauptsächlich darin seinen Grund haben, dass dieselben für den täglichen Gebrauch nicht einfach oder handlich genug erschienen, unbequeme Manipulationen erforderten oder andere Nachteile zeigten und einer vermeintlichen Komplikation der aufgestellten Elektrolysenapparatur lieber auswich.

Es sei daher in folgendem ein Rotationsapparat beschrieben, den ich seit Jahren für Elektrolysenzwecke benütze und der für die erfolgreiche Einführung der eben beschriebenen Rotations-Drahtnetzelektrode sich recht vorteilhaft erweisen dürfte.

II.

Ein Rotationsapparat.

Bei meinen seinerzeitigen elektroanalytischen Arbeiten an der K. K. Bergakademie in Leoben im Jahre 1898 wollte ich den Apparat von v. Klobukow[11]) in Anwendung bringen. Allein die Schmierung der Lager mit Oleonaphtha, welches die bessere Ueberleitung des Stromes von der Axe zu den Lagern nicht hindern soll, behagte mir nicht und suchte ich den Apparat so einzurichten, dass die Stromzuführung zur Elektrode direkt erfolgen konnte. Es besitzt von dieser Zeit her die chemische Lehrkanzel des Herrn Prof. Schöffel obengenannter Hochschule

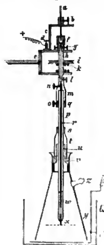


Fig. 201.

einen solchen umgeänderten Apparat, dessen Einfachheit mich damals von einer Veröffentlichung abhielt, dessen Einrichtung

[11]) Beilage zum Kalender für Elektrochemiker von Dr. A. Neuburger, 1897, p. 111.

heute mitzuteilen, für die bequemere Benützung der Rotationselektrode vielleicht von Wert ist.

In einer massiven Gabel aus Messing, der Stiel aus einem Gusseisenstab, siehe Fig. 201, ist eine eiserne, auswechselbare, drehbare Axe eingesetzt, auf deren oberes Ende mittelst Schrauben g ein eisernes Näpfchen f befestigt und das mit Quecksilber nahe zur Hälfte gefüllt wird. In dasselbe ragt frei ein Kupferdraht, welcher mittelst der Klemmschraube b von einem auf der Gabel angebrachten messingenen Träger c festgehalten wird. An das untere Ende der Axe h wird ein Elektrodenhalterstück aus Messing, Fig. 202, mittelst der



Fig. 202.

Schraube 1 fix angesteckt, in die Nute 3 das Drahtende der Rotationselektrode gelegt und dieses durch die Schraube 2 festgeklemmt.

Auf diese einfache Art wird der dem Apparat bei der Klemmschraube d zugeführte Strom ungeschwächt zur Elektrode geleitet, jede Schmierung ist vermieden, die auswechselbare Axe lässt das Aufsetzen verschiedener Schnurscheiben i zu, die mittelst eines Ansatzstückes und der Schraube k an der Axe befestigt werden können, und der ganze Apparat kann mittelst des eisernen Gabelstückes an jedem Stativ angebracht werden. Eventuell ist es bei einem längeren Arbeitstische praktisch, längs desselben eine Führungsstange anstelle von Stativen anzubringen, sodass der Apparat oder mehrere derselben zu den einzelnen Arbeitsplätzen längs der Führungsstange verschoben und dort an derselben dann wieder festgeschraubt werden[12]).

Es sei hervorgehoben, dass seit der ersten Anwendung dieses Apparates in Leoben inzwischen eine Publikation von W. Löb[13]) erschienen ist, welche einen Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluss zum Gegenstande hat. Die Vorrichtung ist aus Glas, die Befestigung der Elektrode eine dem Zweck entsprechend andere und umständlichere, hingegen ist das Prinzip der Stromzuführung mit einem Quecksilbernäpfchen daselbst gekennzeichnet. Die Ausführung aus Glas dürfte jedoch für Fabriklaboratorien nicht empfehlenswert sein, sodass es vielleicht erwünscht gewesen sein dürfte, meinen einfachen Arbeitsapparat für elektroanalytische Zwecke, namentlich für die Benutzung der Rotationselektrode, kennen zu lernen.

Eine weitere Vervollständigung des Rotationsapparates betrifft eine Einrichtung für solche Fälle, wo an der Anode Gase auftreten, die in den Abzug geleitet werden sollen, wie Chlor, oder dass zum Zwecke von Gasanalysen mit gasdichtem Verschluss gearbeitet werden muss.

Auch diese Einrichtung möge kurz besprochen werden, wie ich sie vor Jahren im elektrochemischen Laboratorium des Herrn Generaldirektors Dr. C. Kellner in Anwendung brachte; in der Publikation von B. Neumann[14]) späteren Datums liegt das Prinzip des damals angewendeten Gasverschlusses bereits vor. Vielleicht ist es manchem angenehm, meine damalige Einrichtung zum Gebrauche für ähnliche Zwecke zu erfahren.

Um z. B. Anodengas während der Elektrolyse absaugen zu können, wird, wie Fig. 201 zeigt, an das untere Ende der Axe des Rotationsapparates ein längeres Elektrodenhalterstück mittelst der Schraube l befestigt und in dasselbe das Glasrohr p eingeschoben, über welches bei q ein Kautschukstück geschoben ist, sodass das Glasrohr mit der Schraube o leicht festgehalten werden kann. Das Glasrohr trägt, unten geschlossen, mittelst des eingeschmolzenen Platinstiftes die Platinanode (Netz). Die Stromführung von der Axe weg besorgt der bei n eingeklemmte Kupferdraht, innerhalb des Glasrohres der in das Quecksilber taucht, welches in die Glasröhre bis zu geringer Höhe gefüllt wird. Die Glasröhre wird durch den offenen langen Hals des eingeschliffenen hohlen Stöpsels einer Saugflasche, deren Boden abgesprengt ist, geführt. Der Stöpsel sitzt tiefer im Flaschenhals, sodass er aussen mit einer Absperrflüssigkeit, z. B. Quecksilber, bedeckt werden kann, in welches

[12]) Der Rotationsapparat wird von der Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien I, Kärntnerstrasse 59, seit einiger Zeit in tadelloser Ausführung zugleich mit einem auf dem Gabelstiel angebrachten kleinen Elektromotor geliefert, ebenso können von derselben meine Netzelektroden bezogen werden.

[13]) Zts. f. Elch. 1900, p. 117; ebenda p. 386.

[14]) Zts. f. Elch., p. 359; ebenda p. 455.

eine an dem Glasrohre bei s mittelst eines Kautschukstückes befestigte kleine Glasglocke taucht. Der Rand der Saugflasche reicht nahezu bis zu der am Boden des Elektrolysiergefässes befindlichen Kathode, deren Stromableitungsstreifen neben der Saugflasche aus dem Elektrolyten herausragt. Die Elektrode kann so rotiert, das sich entwickelnde Gas bei z abgesaugt werden, der Strom fliesst ungeschwächt von der Rotationsaxe durch den Kupferdraht, durch das Quecksilber zur Elektrode. Statt dass man das Glasrohr unten zuschmilzt, kann man es durch einen Kautschukstöpsel verschliessen und durch dessen Bohrung den Elektrodenstift hindurchführen. Es wurde auch die Anordnung getroffen, dass das Elektrolytengefäss mit der Kathode gedreht werden konnte.



Fig. 203.

Für den vollständigen Gasabschluss dient die in der Fig. 203 dargestellte Einrichtung, welche ohne weiteres verständlich ist. Beide Vorrichtungen dienten für elektrometallurgische Versuche.

GRAPHIT-ELEKTRODEN BEI ELEKTROMETALLURGISCHEN VERFAHREN.

Von *C. L. Collins*[1]).

Das Grundprinzip bei den meisten elektrometallurgischen Verfahren besteht in der Reduktion des Oxyds des betreffenden Materials durch Kohle bei hoher Temperatur. Das Vorhandensein von Kohle und deren Verbrauch ist darum Hauptbedingung; wenn man aber Kohle auch als Elektrodenmaterial verwendet, so liegt dies mehr an den Bedingungen, mit denen man zu rechnen hat, als an freier Wahl. Wenn Kohle auch ein guter Leiter und bei den hohen Temperaturen, bei welchen man arbeitet, unschmelzbar ist, so stellt sie darum doch keineswegs ein ideales Material dar, vielmehr ist ihr schneller Verbrauch beim Oxydationsprozess in vielen Fällen ein ernstlicher Uebelstand, dem kaum abgeholfen werden kann.

Wenn also Kohle auch sowohl zur Reduktion als auch zur Verwendung als Elektrodenmaterial erforderlich ist, so folgt daraus doch durchaus nicht, dass der zur Reduktion des Oxydes notwendige Kohlenstoff durch Konsumtion der Elektrode geliefert werden muss, da bei so gut wie allen Verfahren die Konsumtion der Elektrode, ihre Verbrennung und Oxydation, auf ein Minimum reduziert werden kann, wenn man nur die Bedingungen des Verfahrens und die Natur des Materials in geeigneter Weise berücksichtigt.

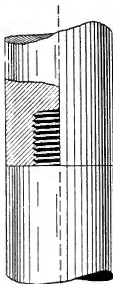
Alle Formen des Kohlenstoffes sind oxydierbar; doch variiert die Oxydationstemperatur der einzelnen Modifikationen in den weitesten Grenzen. So wird amorphe Kohle beim Erhitzen in Sauerstoff zwischen 370° und 385° verzehrt, während künstlicher, im elektrischen Ofen fabrizierter Graphit etwa bei 660°[2]) brennt. Daher ist die Wahl zwischen zwei Kohlenstoffmodifikationen von gänzlich verschiedener Oxydationstemperatur nicht schwer und hat die praktische Verwertung dieses Umstandes allerhöchste Bedeutung für die uns beschäftigende Frage. Die verschiedenen Formen des Kohlenstoffes liefern, kurz gesagt, fast ebenso viele Möglichkeiten für das, was man »selektive« Oxydation nennen könnte, wie Elemente von gänzlich verschiedenem Charakter.

[1]) Die Elektrodenfrage in ihrer Beziehung zur Technik ist bisher in den elektrochemischen Veröffentlichungen zu wenig gewürdigt worden. Wir beginnen daher mit dieser Arbeit, welcher ein freundlichst zur Verfügung gestellter Separatabzug eines seitens des Verfassers vor der Am. Chem. Soc. bereits früher gehaltenen Vortrags zu Grunde liegt, eine Serie von Aufsätzen über diese Frage. Die Aufsätze werden in zwangloser Reihenfolge erscheinen und durchweg nur Ergebnisse aus der Praxis zum Gegenstande haben und zwar wird in denselben versucht werden, sowohl die ausländischen wie die inländischen Verhältnisse ausführlich zu erörtern.

[2]) »Recherches sur les différentes Variétés de Carbone«. Le Four Electrique, H. Moissan.

Wenn man z. B. die Mischung eines Oxydes und irgend einer amorphen Kohlenform, die beide in körnigem oder pulverförmigem Zustande sind, erhitzt, so findet bei einer gewissen, wohl definierten Temperatur Oxydation statt und wird die Kohle verzehrt. In einer Mischung desselben Oxydes mit Graphit tritt dieselbe Wirkung ein, jedoch bei höherer Temperatur, während die Konsumtionsgeschwindigkeit des Graphits bei dieser höheren Temperatur so ziemlich dieselbe ist wie die der oben besprochenen amorphen Kohle. Wenn jedoch beide in gleichen Mengen, gründlich gemengt, in der Mischung vorhanden sind, so bilden sich neue Verhältnisse heraus. Sauerstoff zeigt den beiden Kohlenformen gegenüber eine entschiedene Vorliebe für die amorphe Kohle, im Gegensatz zu dem schwerer oxydierbaren Graphit. Selbst bei weit höherer Temperatur, als für die Reduktion des Oxyds bei ausschliesslicher Anwesenheit von Graphit erforderlich wäre, zeigt sich diese Vorliebe noch klar in der grösseren Konsumptionsgeschwindigkeit der amorphen Kohle.

Diese Ueberlegung kann man auf die Bedingungen ausdehnen, die für die Elektroden bei praktischen elektrometallurgischen Arbeiten massgebend sind. So können wir ganz wie bei einer Mischung wie die obenerwähnte, wo zwei Kohlenformen vorhanden sind, die Elektrode als die eine Form ansehen, während die andere durch die zu Reduktionszwecken zum Oxyd zugefügte gekörnte oder pulverförmige Kohle dargestellt wird. Dies ist wirklich der Fall an der Oberfläche der Elektrode, wo diese in Kontakt ist mit dem Oxyd oder der Mischung, und da gerade an dieser Stelle die ganze Elektrodenkonsumtion stattfindet, ist der Vergleich sehr treffend. Der hier freiwerdende Sauerstoff hat die Wahl zwischen dem Kohlenstoff der Elektrode und dem der Mischung. Wenn beide der Oxydation denselben Widerstand bieten, werden beide gleichmässig aufgebraucht; wenn hingegen der eine weniger verbrennbar ist als der andere, tritt sofort eine selektive Wirkung in einer Richtung auf und findet Ersparnis der einen Form auf Kosten der anderen statt. Die Elektrode stellt die Kohlenform dar, bei der möglichst geringer Verbrauch am wünschenswertesten ist, u. zw. nicht nur wegen ihrer grösseren Herstellungskosten gegenüber von körniger oder pulverförmiger Kohle, sondern auch wegen des verringerten Nutzeffektes, der mit einer Unterbrechung der Thätigkeit des Ofens, den Kosten und Mühen eines Neueinsetzens und des Verbrauches der Elektrodenenden notwendig verbunden ist. Es liegt daher auf der Hand, dass man, um eine möglichst kleine Konsumtion der Elektroden zu erzielen, eine Kohlenform als Elektrodenmaterial wählen muss, die der Oxydation grossen Widerstand bietet — z. B. Graphit —, während andererseits zu Reduktionszwecken mit Vorteil recht leicht oxydierbare Kohle verwandt wird — z. B. Holzkohle oder Koaks. Wo hingegen keine zweite Kohlenform vorhanden ist, bietet der Ersatz einer Elektrode aus amorpher Kohle durch eine solche aus Graphit keinen wirklichen Vorteil, da nur die Oxydation langsamer stattfindet, wenn man sie rotglühend der umgebenden Luft aussetzt. Grösste Ersparnis kann also nur durch geeignete Verwendung der von zwei Kohlenformen mit gänzlich verschiedenen Eigenschaften erreicht werden.


Fig. 204.

Wenn es möglich wäre, innerhalb einer Mischung von Oxyd und amorpher Kohle eine überall durchaus gleichförmige Temperatur zu erzielen, könnte man bei Verwendung von Graphitelektroden die Temperatur so regulieren, dass sie fortdauernd derjenigen entspräche, bei der die Reduktion des Oxydes nur durch amorphe Kohle stattfindet; in diesem Falle würde dann überhaupt kein Aufbrauchen der Elektroden stattfinden. In der Praxis kann man jedoch der selektiven Oxydation zwar nahe kommen und dadurch sehr erhöhte Nutzeffekte erzielen; es ist jedoch durchaus unmöglich, innerhalb der ganzen Masse Temperaturgleichheit zu erhalten, da die Bedingungen für Strahlung und Leitung variieren und die Berührungspunkte der einzelnen Teilchen höhere Temperatur besitzen. Wenn das Material gründlich gemischt und fein verteilt ist, kommt man diesem Zustand nahe; doch spielen in einzelnen Fällen Betrachtungen

praktischer Natur mit, welche diesen Ausweg verschliessen.

Die hohe elektrische Leitfähigkeit der Graphitelektroden giebt einen weiteren, sehr wichtigen ökonomischen Faktor ab. In Anbetracht dieser Eigenschaft können Elektroden benutzt werden, welche nur den dritten bis vierten Teil des Querschnittes amorpher

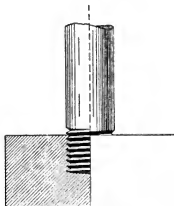


Fig. 205.

Kohlenelektroden haben, wodurch nicht nur das Gewicht pro Längeneinheit verringert und die der Oxydation ausgesetzte Fläche verkleinert, sondern auch der Verlust herabgesetzt wird, der auf Rechnung der vom Mittelpunkt des Ofens aus durch die Elektroden selbst geleiteten Wärme kommt. Diese Eigenschaft allein — die der grösseren Leitfähigkeit — ist schon an und für sich ausreichend, eine Ersparnis im Gebrauch von Graphit-Elektroden zu bedingen, selbst wenn die Oxydationstemperatur nicht höher wäre als die der amorphen Kohlenpräparate.

Ein weiterer für Graphit charakteristischer Umstand, der noch weitere wichtige Faktoren beim Gebrauch solcher Elektroden bedingt, welche für amorphe Kohlenpräparate nicht gelten, ist die Leichtigkeit, mit der er sich zerschneiden lässt. Dies kann auf maschinellem Wege mit Graphitelektroden, die nach dem Acheson'schen Verfahren hergestellt sind, mit grösster Leichtigkeit vorgenommen werden, wobei die erzielte Genauigkeit und Güte des Schnittes dieselbe wie bei diesem ist. Dieser Umstand legt die Zusammenfügung von zwei oder mehr Einzelstücken nahe, was sich auch als zweckmässig und ökonomisch bei allerhand elektrolytischen und elektrometallurgischen Arbeiten erwiesen hat.

Diese Zusammenfügung besteht in ihrer einfachen Form in der Verbindung zweier runder Elektroden durch ein mit Schraubengang versehenes Bindestück, wie dies in Fig. 204 in teilweisem Durchschnitt dargestellt ist. Die Praxis hat ergeben, dass die beiden Enden, wenn sie flach gedreht sind, fest angezogen werden können, so dass das Ganze eigentlich mehr eine einzige feste Elektrode mit höchstens ein klein wenig an der Fuge erhöhtem Widerstande darstellt. Ein solches Bindestück lässt manche Anwendungen zu. Bei manchen Verfahren muss der Ofen zum Zwecke der Erneuerung der Elektroden abgesperrt werden. Wenn das in Fig. 204 dargestellte Bindestück benutzt wird und man irgend eine Klemme oder einen Ringkontakt an die metallischen Leiter anlegt, kann man an das Ende der gerade gebrauchten Elektrode eine neue anfügen; dieselben werden nacheinander — je nach Bedarf — in den Ofen eingeführt. Man hat dann keine Elektrodenstummel wegzuwerfen oder zum Gebrauch an Stelle der weit billigeren gekörnten Kohle zermahlen zu lassen.

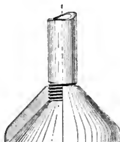


Fig. 206.

Wenn eine derartige Methode des Einführens der Elektroden bei dem betreffenden Verfahren nicht anwendbar ist, kann man eine Fugenelektrode benutzen, deren einer Teil permament ist (derselbe ist an den metallischen Leitern befestigt), während der andere die Arbeitselektrode darstellt. Letztere kann je nach Bedarf erneuert und kann eigentlich bis zur Fuge aufgebraucht werden. Auch in diesem Falle werden die unbrauchbaren Stummel oder Enden vermieden. Ausserdem kann der permamente Teil jede gewünschte Länge haben; die metallischen Leiter werden von den heissen

Teilen im Ofen ferngehalten, und die vielen komplizierten Formen von Kontakten mit Wasserkühlung, die man vorgeschlagen hat, fallen fort. Fig. 205 giebt eine derartige Fuge zwischen einem Stabe und einer Platte oder einem Blocke wieder. Dieselbe findet Anwendung zwecks Erzielung grosser Flächen mit Maximalerwärmung bei möglichst geringem Gewicht und Verbrauch der Elektrode.

Fig. 206 zeigt eine Elektrode in der Form einer in eine Kappe eingedrehten hohlen Röhre. Wenn auch diese Form vor allem bei elektrolytischen Arbeiten und zwar sowohl als Anode wie als Kathode zum Aufsammeln von Gasen verwendbar ist, kann man sie auch beim Arbeiten im elektrischen Ofen benutzen, wenn man irgend ein indifferentes Gas in den Mittelpunkt des Ofens einführen will oder wenn ein verdampftes Material nach einer Kondensatorkammer geschafft werden soll.



Fig. 207.

Fig. 207 giebt zwei Platten wieder, die an ihren langen, schmalen Kanten aneinander gefügt worden sind. Eine derartige Methode des Zusammensetzens kann Anwendung finden bei der Herstellung von Scheidewänden, Wandungen, oder Verkleidungen für Oefen, oder beim Zusammenfügen von Platten zu kastenartigen Formen für Aufsammlung geschmolzener Metalle oder Salze, wobei der Trog auf Wunsch bei dem betreffenden Verfahren als die eine Elektrode fungieren kann.

In Anbetracht der Vorliebe für die Einrichtung elektrischer Oefen von sehr bedeutender Fassungskraft, die sehr kräftige Ströme benutzen und grosse Flächen von Maximalerhitzung haben, ist es nötig, für eine Elektrodenform grossen Formates zu sorgen; diese Elektrode muss bedeutende Kapazität besitzen und eine feste, kompakte Masse sein, die in hohem Grade oxydationsbeständig ist. In manchen Fällen erreicht man dies durch Verwendung einer Anzahl Elektroden kleineren Querschnittes, die an eine gemeinsame Klemmschraube angeklemmt oder sonst befestigt sind. Ein Uebelstand hierbei ist die Möglichkeit des Brechens einer oder mehrerer dieser Einzelelektroden, besonders bei Verwendung grösserer Längen. In Fig. 208 ist eine Form angedeutet, die so ziemlich dieselbe Capazität und Oxydationsbeständigkeit wie eine Graphitelektrode haben soll, jedoch weniger kostspielig ist, als wenn derselbe Querschnitt vollständig aus kleineren Elektroden bestände. In dieser Figur stellt a das Elektrodenende dar, an

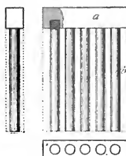


Fig. 208.

das die Leiter befestigt werden sollen. Es besteht aus einer festen Graphitplatte von beliebiger Grösse, welche über dieses Ende der Elektrode hinläuft und einen festen, soliden Kontakt oder Stützvorrichtung abgiebt. In die Unterseite von a sind eine Anzahl Stäbe b eingedreht. Diese geben der Elektrode die gewünschte Länge. Innerhalb des mit punktierten Linien angegebenen Raumes und um die Stäbe herum ist dann eine Mischung von feinen Graphitkörnern und Pech unter Druck eingepresst, so dass die ganze Masse eine feste rechteckige Form erhält. Das Ganze wird dann in einen Ofen gesetzt und der Pechverband verkohlt. Die so hergestellte Elektrode besitzt ihrer Länge nach hohe elektrische Leitfähigkeit, ist ausserordentlich stark und dürfte in hohem Grade oxydationsbeständig sein.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Versuche an Elektroden aus amorpher Kohle und solchen aus Graphit wiedergegeben. Erstere waren aus bestem amerikanischem Fabrikat und bestanden wie gewöhnlich aus fein zermahlenem Petroleumkoaks mit Pechverband. Die Graphitelektroden waren

von der »International Acheson Graphite Company of Niagara Falls, N. Y.« geliefert und besassen neben grosser Reinheit ein bedeutendes elektrisches Leitvermögen. Der spezifische Widerstand betrug nur 0,00032 Ohm pro Kubikzoll, d. h. ungefähr ein Viertel von derjenigen amorpher Kohlenerzeugnisse.

Tabelle 1.

Serie	Zahl, Grösse und Art der an beiden Polen benutzten Elektroden	Gesamter Strom in Ampères	Stromdichte (Amp.) pro Quadratzoll	Durchschnittl. Betriebsstunden-Zahl	Durchschnittl. verbrauchte Länge	Zahl der Versuchsreihen	Relatives pro Stunde verbrauchtes Gewicht
A	Vier — 4" × 4" × 24" Amorphe Kohle	4000	62,5	8	12"—14"	4	1,000
B	Vier — 4" × 4" × 24" Acheson'scher Graphit	4000	62,5	32	12"—14"	4	0,250
C	Vier — 2" × 4" × 24" Acheson'scher Graphit	4000	125,0	32	12"—14"	15	0,125
D	Vier — 2" × 4" × 30" Acheson'scher Graphit	4000	125,0	95	22"—24"	15	0,074

Bei allen Versuchen tauchten die Elektroden in die behandelte Mischung und waren nicht allein ihrer Oxydationswirkung, sondern auch der des Sauerstoffs ausgesetzt, den die über der Mischung befindliche Luft enthielt. Alle Versuchsreihen standen unter möglichst identischen Bedingungen.

Die beiden Serien A und B geben die vergleichenden Resultate wieder, die man mit Elektroden von in beiden Fällen gleichem Querschnitt erhielt. Die Graphite zeigen einen viermal so hohen Nutzeffekt, als ihn die amorphe Kohle entwickelt. Wenn man B und C vergleicht, wobei im zweiten Falle der Querschnitt der Graphitelektroden halbiert worden ist, nimmt man nur eine geringe Zunahme der Lebensdauer wahr, was durch den Umstand zu erklären ist, dass die Elektroden in allen Fällen neben einander angeordnet waren und einander berührten, und dass, da sie sich im letzteren Falle längs ihren Zweizollflächen berührten, die gesamte, in beiden Fällen freiliegende Oberfläche angenähert dieselbe war. In C ist jedoch das pro Längeneinheit verbrauchte Gewicht halbiert und hat dem entsprechend der Nutzeffekt einen weiteren Zuwachs erfahren.

In A wurden die amorphen Kohlen durch die benutzte Stromdichte ein wenig erhitzt, während in C bei doppelter Stromdichte die Graphitelektroden durchaus keine Spur von Erwärmung zeigten. Wenn man A mit C vergleicht, so erkennt man, dass bei dem in Frage kommenden Verfahren die Graphitelektroden den achtfachen Nutzeffekt der Produkte aus amorpher Kohle entwickelten. Da die Kosten nur etwa die dreifachen sind, liegt die Sparsamkeit erstgenannter Elektrode auf der Hand.

In Serie D waren die Graphitelektroden durch ein Gehäuse vor der oxydierenden Wirkung der über der Oberfläche der Mischung befindlichen Luft teilweise geschützt und erzielte man noch einen weiteren Zuwachs des Nutzeffektes. Dieses Schutzverfahren war jedoch bei amorpher Kohle wegen der in den Kohlen selbst entwickelten Wärme nicht möglich. Um einen derartigen Schutz zu verwenden, hätte man entweder die Zahl der Elektroden vergrössern oder die Stromdichte in den amorphen Kohlen zugleich mit einem entsprechenden Verlust an Kapazität des Ofens herabsetzen müssen. Bei einer Stromdichte, die halb so gross ist wie die bei A angegebene, fängt die Lebensdauer der Elektroden aus amorpher Kohle an, sich der in D genannten zu nähern. Mit einer derartigen Herabsetzung der Kapazität des Ofens ist jedoch eine Erhöhung anderer Kosten pro Einheit der produzierten Menge verbunden, was jeden Gewinn an Elektrodenverbrauch mehr als aufwiegt.

Wenn man eine vergleichende Untersuchung von Elektroden aus amorpher Kohle und solchen aus Graphit anstellt, kann man einen richtigen Vergleichspunkt nur durch Benutzung der vollen Kapazität beider bei gleichen Elektrizitätsverlusten in den Elektroden selbst erzielen. Der Unterschied der Oxydationstemperaturen beider ist zwar ausgeprägt, genügt jedoch in einigen Fällen an und für sich noch nicht, um einen grossen Unterschied in ihrer Wirkungsweise zu verursachen. Die Frage besteht nicht in einer blossen Erstattung der amorphen Kohle durch Graphit mit entsprechender Ersparnis. Die grössere Leitfähigkeit der Graphitelektroden sowohl für Wärme als für Elektrizität, muss

in Betracht gezogen werden. Wenn es auch wahrscheinlich kein elektrometallurgisches Verfahren giebt, bei dem man durch Benutzung von Graphitelektroden keine Ersparnis erzielen könnte, kann man diese Ersparnis doch nur durch geeignete Behandlung und volle Berücksichtigung aller Eigenschaften der beiden fraglichen Stoffe erreichen.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1903.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Stromerzeugung.

Zur Erzeugung von elektrischem Strom in kleinem Maassstabe sind galvanische Elemente immer noch in vielfacher Anwendung, da ihre Bedienung meist ausserordentlich einfach und ihr Gebrauch sehr bequem ist. Im grossen und ganzen stehen die Gebrauchstypen fest, und die Erfinderthätigkeit ist meist auf die Verbesserung des mechanischen Teiles der Elemente beschränkt. Daher liegen auch wenig Neuerungen vor. Eine solche ist das galvanische Element von E. Nogier[74], bei welchem als negativer Pol ein amalgamierter Aluminiumstab, als positiver Pol eine Kohlenelektrode und als Elektrolyt Salzlösung verwendet wird. Die elektromotorische Kraft des Elements beträgt 3 Volt und ist sehr lange konstant. Eine neuartige Konzentrationszelle, welche aus Nickelelektroden in verschieden starken Nickelsalzlösungen besteht, hat H. S. Cahart[75]) gefunden. Da die elektromotorische Kraft dieser Zellen abweicht von der nach der Nernst'schen Formel berechneten, so betrachtet sie Cahart als Thermoelemente. Bei dem galvanischen Doppelelement von H. Bley[76]) (D.R.P. 138227) ist das als Zwischenelektrode dienende Bleigefäss auf der einen Seite von Kupfervitriol umgeben, sodass sich an demselben bei der Thätigkeit des Elementes Kupfer an dieser Seite ausscheidet, während die innere Seite als negative Elektrode des zweiten Elementes dient. Ein neues galvanisches Element nach Art des Meidingerelements hat F. May[77]) (D. R. P. 134024) konstruiert. Eine Beschreibung des »Carbi«-Elementes mit Abbildungen und Entladekurven ist in L'Electricien 25, 181 veröffentlicht. O. Britzke lässt in seiner Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten diesen vollständig von Diaphragma aufsaugen und bläst in die dadurch entstehenden freien Elektrodenräume einerseits oxydierende, andererseits reduzierende Gase ein, welche im heissen Zustande die Stromleitung zu bewirken haben (D. R. P. 131893)[78]). Um die positiven Polelektroden aus Retortenkohle besser leitend zu machen, überzieht sie A. F. Beyer[79]) (D. R. P. 136187) teilweise mit einem galvanischen Metallüberzug. Das Auslaufen der Erregerflüssigkeit zu verhindern, hat E. Friese[80]) (D. R. P. 131872) einen aus Holzscheibe mit Gummidichtungsringen und einer Korkscheibe kombinierten Verschluss erdacht. Nach dem D. R. P. 139020[81]) von H. Th. Meyer und A. Lwowsky geschieht das Senken der Elektroden bei Tauchbatterien dadurch, dass dieselben durch ihr eigenes Gewicht ein Uhrwerk in Bewegung setzen, welches den Gang reguliert. F. Hofbauer[82]) giebt eine praktische Anleitung zur billigen Herstellung von Kupfervitriolelementen.

Eine Abhandlung über galvanische Elemente, vornehmlich der sogenannten Brennstoffelemente, hat M. Mugdan[83]) veröffentlicht. J. Zacharias[84]) bespricht das neueste Stadium der Entwicklung der Trockenelemente. Die Entwicklung der galvanischen Elemente betrifft eine Abhandlung von O. Hildebrandt[85]). Angefügt sei noch, dass Ch. Ayres[86]) eine neue Methode zur Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen angegeben hat.

Auf dem Gebiete der Akkumulatoren besteht das grösste Interesse für diejenigen Kombinationen, welche den alten Bleisammler ersetzen und verdrängen sollen. Inwieweit dies

[74]) Eclairage électrique 1902, 408; diese Zeitschr. IX, 224.

[75]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 1, 105; diese Zeitschr. X, 17.

[76]) Diese Zeitschr. X, 215.

[77]) Diese Zeitschr. X, 147.

[78]) Diese Zeitschr. IX, 273.

[79]) Diese Zeitschr. X, 40.

[80]) Diese Zeitschr. IX, 273.

[81]) Diese Zeitschr. X. 216.

[82]) Erfindungen und Erfahrungen 30, 337.

[83]) Chem. Zeitschr. 2, 394, 425.

[84]) Centralbl. f. Akkum. 3, 297.

[85]) Centralbl. f. Akkum. 4, 249.

[86]) Phys. Ref. 14, 17; diese Zeitschr. IX, 246.

möglich sein wird, ist noch nicht sicher zu entscheiden; bis jetzt ist der Bleisammler immer noch der billigste Apparat, elektrische Energie aufzuspeichern. Ueber den im Vordergrunde des Interesses stehenden Edisonakkumulator bringt diese Zeitschrift (X, 7 u. 84) eingehende Mitteilungen, ebenso über den Prioritätsstreit zwischen Edison und Jungner, welch letzterer schon vor Edison die Verwendung von Nickeloxyd und anderen Oxyden als aktive Substanz an der positiven Elektrode patentiert erhalten hat[87]. In diesem Aufsatze ist auch ein Verfahren von Jungner erwähnt, durch welches er bei Metallplatten auf elektrischem Wege eine Vergrösserung der Oberfläche erzielte. Es besteht dieses in der Behandlung der Platten als Anoden in einem Bad aus Alkalihydroxyd und einem geeigneten Salze. Erwähnt sei ferner, dass das deutsche Patent über den Edisonakkumulator die Nummer 137142 trägt[88].

Einen Thalliumakkumulator hat A. L. Marsh[89]) beschrieben. Er besteht aus 2 Elektroden aus Eisenblech und aus einer Lösung von Kalilauge und Thalliumhydroxyd, welches bei der Ladung an der Kathode metallisches Thallium, an der Anode Thallioxyd liefert. Bei der Entladung bildet sich an beiden Elektroden wieder Thallihydroxyd zurück, das sich auflöst. Ganz ähnliche Versuche hat auch L. Jonas[90]) ausgeführt. Einen neuen Akkumulator mit Elektroden aus Zink und Kohle und Zinkbromidlösung als Elektrolyt hat H. H. Dow[91]) angegeben. Der elektrochemische Vorgang derselben ist bei der Ladung Bildung von Zink an der Zinkkathode, von Brom an der Kohleanode. Bei der Entladung wird wieder Zinkbromid gebildet. Die Spannung dieses Akkumulators beträgt 1,7 Volt. Nach der Meinung des Verfassers dürfte derselbe weniger als Akkumulator, denn als Normalelement Verwendung finden. Ueber den von Auer v. Welsbach konstruierten Cersalz-Akkumulator[92]) bringt die Elektrotechnische Rundschau 1903, 201[93]) nähere Mitteilungen. Edison hat eine Anzahl neuer Akkumulatorenpatente genommen[94]). Einer dieser Akkumulatoren ist aufgebaut aus einer Magnesiumkathode und einer Anode aus Quecksilberoxyd und Flockengraphit mit alkalischer Zinklösung als Elektrolyt (U. S. A. P. 704303), ein anderer enthält fein verteiltes Eisen und Cobaltoxyd als Elektroden und ist mit Alkalihydroxyd gefüllt. An Stelle dieser Elektroden können auch fein verteiltes Kupfer mit Flockengraphit vermischt und Nickeloxyd angewendet werden (U. S. A. P. 704306). T. Michalowski (D. R. P. 128974)[95]) benützt Schwammzink in alkalischen Sammlern und Kaliumaluminat als Elektrolyten, da dieses Zink nicht löst. R. Gahl[96]) (D. R. P. 132330) erzeugt eine für alkalische Stromsammler geeignete Silberelektrode dadurch, dass er aus geschmolzenen Chlorsilber-Chlorblei-Platten herstellt, welche zuerst als Kathoden in Alkalilauge eingesetzt und reduziert werden, worauf man das Blei anodisch herauslöst. O. Grabau[97]) hat Versuche mit dem Zinkbleiakkumulator ausgeführt, aus denen folgt, dass die Spannung etwa 2,1 bis 2,4 Volt beträgt und das Gewicht kleiner als das des gewöhnlichen Bleisammlers ist. Einen sehr interessanten Vergleich des Jungner'schen Nickel-Cadmium-Alkalihydroxydakkumulators mit dem gewöhnlichen Bleiakkumulator hat M. U. Schoop experimentell durchgeführt[98]), wobei er zu folgendem Resumé kommt: Für eine Reihe von Anwendungen wird der Nickelakkumulator voraussichtlich Luxusakkumulator bleiben.

Eine Reihe von Patenten betrifft die Herstellung besonders leistungsfähiger Pattenkonstruktionen. So wird der Akkumulator von D. Tommasi[99]) (D. R. P. 132624) aus einzelnen quadratisch geformten Lamellenblöckchen hergestellt, welche in einem Bleirahmen eingebaut sind, so zwar, dass die Lamellen abwechselnd horizontal und vertikal stehen. In die Lamellenblöckchen ist die aktive Masse eingebracht, die aus Bleischwamm erzeugt wird. Für die Herstellung solchen Bleischwamms hat D. Tommasi einen besonderen Elektrolysenapparat konstruiert[100]). F. W. Bühne[101]) (D. R. P. 136152) stellt Elektroden für Bleisammler aus langen, unter 0,2 mm starken geschnittenen Bleifasern her. Beim neuen Akkumulator von Tohiansky[102]) ist die aktive Masse auf Bleidrahtnetze bezw. Aluminiumdrahtnetze aufgebracht, welch letztere dann spiralförmig unter Zwischenlegung eines porösen Materials

87) Diese Zeitschr. X, 28.
88) Diese Zeitschr. X, 40.
89) Electrochem. Ind. 1, 3, 88; diese Zeitschr. IX, 224.
90) Zts. f. E. IX, 523.
91) Trans. Amer. electrochem. Soc. 1902, 127; diese Zeitschr. IX, 249.
92) Diese Zeitschr. IX, 246.
93) Diese Zeitschr. X, 212.
94) The Electrician 38, 416.
95) Diese Zeitschr. IX, 199.
96) Diese Zeitschr. X, 19.
97) Elektrot. Zts. 23, 571.
98) Elektrot. Zts. 24, 619.
99) Diese Zeitschr. IX, 229 und X, 83.
100) Diese Zeitschr. IX, 260.
101) Diese Zeitschr. X, 40.
102) Automobil illustré 1902. 68; diese Zeitschr. IX, 222.

zusammengerollt sind. Pro Kilogramm Plattengewicht liefert dieser Akkumulator 30—32 Amp. Stunden. Die Sammlerelektrode von W. J. Jackson[103]) (D. R. P. 130808 u. 130916) besteht aus einer Antimonbleiplatte mit aus derselben ausgestanzten und nach den Breitseiten zurückgebogenen Lappen. Die Knickerbocker Trust Company[104]) (D. R. P. 134701) erzeugt durch Pressen von feinverteiltem Blei, das keine Oxydhaut besitzen darf, bis zum spezifischen Gewicht 10 sehr reaktionsfähige Sammlerplatten. Bei dem elektrischen Sammler von Th. T. Hamsen und C. Chr. Fr. Ferd. Petersen[105]) (D. R. P. 136642) dienen als Elektroden Gerüste aus Bleistreifen, welche ineinandergesteckt und dann verlötet sind. Eine Elektrode von grosser wirksamer Oberfläche erhält L. Peyrat[106]) (D. R. P. 136497) durch Uebereinanderlagerung zickzack-, wellen- oder mäanderförmiger Bleistreifen. Um Bleischwammplatten zu erzeugen, führt J. J. Courtenay (D. R. P. 130809) eine aus Bleioxyd und Kohlenstaub bestehende Platte in Bleisuperoxyd unter Entfernung des Kohlenstoffs durch Oxydation über und reduziert das Bleisuperoxyd hierauf elektrolytisch. Nach dem Verfahren von Zd. Stanecki (D. R. P. 134175)[107]) werden sehr poröse und steinharte Sammlerplatten erhalten durch Anrühren von Bleioxyd mit destilliertem Wasser, Trocknen an der Luft, darauffolgendes Liegenlassen in Schwefelsäure 1,53 spez. Gew. und Formieren in gewöhnlicher Weise. Die Sammlerelektrode von W. Kraushaar und Bleiwerk Neumühl Morian & Co. (D. R. P. 138794)[108]) besteht aus einer Bleiplatte mit dünnen Rippen oder Lamellen zu beiden Seiten derselben, welche durch Schnitte unterteilt sind. Die Platten werden nicht pastiert, sondern nach Planté formiert. Als Elektrode für Bleisammler benützt Wilde (U. S. A. P. 700869) einen Bleistab, welcher schraubenförmige Einschnitte zur Aufnahme der aktiven Masse besitzt. C. Luckow jr. (D. R. P. 137076)[109]) hat sich ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler patentieren lassen, bei welchem Metalle in sehr schwacher Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösung als Anode elektrolytisch aufgelockert werden. Nach F. Peters (D. R. P. 132450) können Bleiplatten dadurch formiert werden, dass man sie als Anoden in ein Bad hängt, welches 2 % Ammoniak, gelöst in Wasser, Alkohol etc. und eventuell geringe Mengen von Salzen enthält. Um die Masseplatten besonders haltbar zu machen, umgiebt sie H. Texier d'Arnoult (D. R. P. 132373)[110]) mit einer dicht anschliessenden durchlöcherten Celluloidhülle. Nach dem Patent des Internationalen Patent-Maschinen-Ex- und Importgeschäfts R. Lüders (D. R. P. 133902)[111]) besteht ein Trennungsgitter für Elektrodenplatten aus zwei gegeneinander versetzten Gitterhälften mit vier- oder mehreckigen Oeffnungen, welche beiden Hälften, durch einen Rahmen zusammengehalten, mit ihren Gitterstäben fest gegen die Elektroden drücken. E. Leimer[112]) teilt eine Reihe von praktischen Winken für die Herstellung von Akkumulatorenmasseplatten mit.

Eine Vorrichtung zum Pressen von Sammlerelektrodenplatten und dgl. hat A. F. Madden (D. R. P. 129397)[113]) konstruiert. A. d'Arsonval und G. Vaugeois haben sich ein Pressformmundstück zur Herstellung von Stromsammlerplatten patentieren lassen (D. R. P. 131792)[114]), welches aus 2 nebeneinanderliegenden Schrauben mit tief eingeschnittenen Gewinden besteht. Bei einer anderen Vorrichtung gleicher Art (D. R. P. 133884)[115]) sind im Mundstück eine grosse Anzahl von Scheiben in Art zweier Kämme angebracht, welche das durchgepresste Blei mit Rippen versehen. Eine Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenplatten, welche ein Bleiband durch messerartige Schneidewerkzeuge lamelliert und die Platten in gewünschter Grösse ausschneidet, hat W. Stockmeyer (D. R. P. 135080)[116]) konstruiert. Th. Pescatore ist eine Vorrichtung zum Einstreichen der aktiven Masse in Sammlerelektroden patentiert worden (D. R. P. 130522)[117]).

Eine Beschreibung seines Akkumulators hat M. B. Tribelhorn[118]) veröffentlicht. Ueber die Akkumulatoren für Elektromobile auf der Industrie- und Gewerbeausstellung zu Düsseldorf handelt ein Aufsatz von H. Dominik[119]). Zuerst bespricht Verfasser die allgemeinen Gesichtspunkte für die Konstruktion der Elektromobilakkumulatoren und schildert sodann die Traktionsakkumulatoren

[103]) Diese Zeitschr. IX, 250.
[104]) Diese Zeitschr. X, 147.
[105]) Diese Zeitschr. X, 214.
[106]) Diese Zeitschr. X, 195.
[107]) Diese Zeitschr. X, 147.
[108]) Diese Zeitschr. X, 216.
[109]) Diese Zeitschr. X, 214.
[110]) Diese Zeitschr. X, 19.
[111]) Diese Zeitschr. X, 128.
[112]) Centralbl. f. Akkum. 4, 1, 15, 50, 61.
[113]) Diese Zeitschr. IX, 199.
[114]) Diese Zeitschr. X, 82.
[115]) Diese Zeitschr. X, 128.
[116]) Diese Zeitschr. X, 40.
[117]) Diese Zeitschr. IX, 250.
[118]) Centralbl. f. Akkum. 4, 27.
[119]) Diese Zeitschr. IX, 189.

der Kölner Akkumulatorenwerke vorm. G. Hagen und der Behrend-Akkumulatorenfabrik, Frankfurt a. M. Einen ausführlichen Bericht über die Akkumulatoren auf der Düsseldorfer Ausstellung hat auch H. Danneel veröffentlicht[120]).

Eine neue Theorie des Bleiakkumulators, welche als Zwischenprodukt der Superoxydbildung an der Anode die Trisulfatmetableisäure $H_2Pb(SO_4)_3$ annimmt, hat W. Esch[121]) aufgestellt. Bei einer Untersuchung, die L. Marsh[122]) über die Ausnützung der aktiven Masse in Akkumulatoren bei der Stromliefernung angestellt hat, beobachtet er, dass nur 31—43% der theoretischen Kapazität wiedergewonnen werden können.

Erwähnt sei noch, dass die Aktiengesellschaft sächsischer Akkumulatorenwerke eine Schaltungsvorrichtung zur selbstthätigen Verhinderung der Ueberladung von Akkumulatorenzellen, auf die polarisierende Wirkung von Aluminium gegründet, gefunden hat[123]).

[120]) Zts. f. E. IX, 102.
[121]) Chem. Ztg. 27, 297.
[122]) Electr. World and Engin. 41, 271.
[123]) Elektrot. Rdsch. 8, 14, 312.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER DIE ELEKTRISCHEN ARBEITEN DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT.

Wir entnehmen dem Jahresbericht für das Jahr 1902: Die Arbeiten bestanden hauptsächlich in folgenden: Die Messung kleiner Widerstände, die vorläufig noch unvollendeten Untersuchungen über Normalelemente, und die Fortführung der Bestimmung des Leitvermögens von Lösungen. Der technischen Abteilung (II) der Anstalt lag an präzisionsmechanischen Arbeiten ob: die Prüfung und Beglaubigung einer grossen Zahl von Messgeräten und Kalibern verschiedenster Art, darunter auch von Kraftmessern, und einer Teilmaschine. Das Starkstrom-Laboratorium befasste sich mit der Prüfung von Stromzählern im praktischen Betriebe, mit Kapazitätsmessungen, mit der Prüfung von optischen Pyrometern nach Holborn und Kurlbaum, sowie mit Messungen an Wechselstromzählern und -Motoren. Dem Schwachstrom-Laboratorium hingegen war eine grosse Anzahl von Messungen an Leitungsmaterialien, Einzelwiderständen und Widerstandssätzen, Normalelementen und Akkumulatoren zugewiesen.

Im Laufe des Jahres 1902 sind die ersten elektrischen Prüfämter in Ilmenau, Hamburg und München eröffnet worden, die vorläufig nur für Gleichstrommessungen bestimmt sind. Für die Errichtung weiterer Prüfämter in Nürnberg und Chemnitz, die beide für Gleich- und Wechselstrom ausgerüstet werden sollen, liegt die Genehmigung des Reichskanzlers ebenfalls schon vor. Ausserdem wird ein Prüfamt in Frankfurt a. M. im Anschluss an die dortigen städtischen Elektrizitätswerke durch den Magistrat der Stadt Frankfurt eingerichtet. Die Ausrüstung der elektrischen Prüfämter, insbesondere Zahl, Art und Messbereich der erforderlichen Geräte, hat die Reichsanstalt selbst geregelt; die Vorschriften darüber sind gleichzeitig mit der Prüfordnung für elektrische Messgeräte erlassen worden.

Das magnetische Laboratorium war mit der Prüfung von magnetischen Messgeräten, dem Vergleich von Untersuchungsverfahren für magnetische Stoffe sowie mit Untersuchungen über die Beziehungen der magnetischen Eigenschaften der Stoffe zueinander und zum elektrischen Leitvermögen beschäftigt.

Ueber die unser engeres Fachgebiet berührenden Arbeiten entnehmen wir dem Berichte folgendes:

Normalelemente. Bei der Untersuchung der Normalelemente wurden die Polarisationserscheinungen einer näheren Betrachtung unterzogen. Man kam zu dem Ergebnis, dass die Polarisation hauptsächlich durch Konzentrationsänderungen des Elektrolyts an beiden Polen, sowie auch der Pole selbst hervorgerufen wird. Die Depolarisation entsteht durch Diffusion und Auflösung bezw. Abscheidung von festem Salz. Weiters kam man zur Erkenntnis, dass starke Ströme, wenn sie nur ganz kurze Zeit das Element durchfliessen, diesem weniger schaden, als lang andauernde schwache Ströme.

Thermoelemente. Aus statistischen Daten über eine Reihe von im Betrieb befindlichen Le Chatelier'schen Elementen ist zu entnehmen, dass selbst nach jahrelangem Gebrauch der Elemente keine, die verlangte Genauigkeit beeinträchtigende Aenderung in

der Thermokraft eintritt. Die Haugtgründe für die geringe Verwendung dieser Elemente sind der Mangel einer für den technischen Gebrauch geeigneten Montierung und die Unempfindlichkeit des Elements gegen schnelle Temperaturänderungen.

Leitvermögen von Lösungen. Ein auffallendes Verhalten zeigen das Chlorid und Fluorid des (einwertigen) Thalliums. In verdünnter Lösung (von $\frac{1}{800}$ normal abwärts) ist das Leitvermögen von Tl F grösser, als bei vollständig eingetretener Dissociation in Tl und F, während bei sehr grosser Verdünnung sich das Leitvermögen jenem bei eingetretener Dissociation nähert. Man glaubt, dass die blosse Fahigkeit von Thallium, mehrwertig aufzutreten, diese Anomalien hervorruft.

Beziehungen der magnetischen Eigenschaften der Materialien zum elektrischen Leitvermögen. Im allgemeinen nimmt mit der magnetischen Güte des Materials auch das Leitvermögen zu, doch ist es möglich, magnetisch vorzügliche Legierungen mit einem sehr geringen elektrischen Leitvermögen herzustellen, eine Tatsache, die für die Technik insofern grosse Bedeutung hat, als bei Verwendung eines geeigneten Materials für Eisenbleche von Dynamomaschinen und Transformatoren die Wirbelstromverluste sehr beträchtlich vermindert werden können.

Untersuchung an Motoren. Verschiedene schon bekannte Methoden zur Bestimmung der Schlüpfung wurden auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Als zweckmässig hat sich jene Methode erwiesen, bei welcher ein mit der Welle starr verbundener Kontakt während jeder Umdrehung der Welle einmal den Stromkreis einer Glühlampe schliesst, die an die Klemmen der den Motor speisenden Wechselspannung angeschlossen ist. Die Zahl der sekundlichen Schwebungen in der Helligkeit der Lampe ist ein Maass für die Schlüpfung. Um bei höheren Werten der Schlüpfung ein Zahlen der Schwebungen zu ermöglichen, wird deren Anzahl dadurch auf die Hälfte reduziert, dass in den Lampenstromkreis einige Graetz'sche Aluminiumzellen eingeschaltet werden, die den Stromdurchgang nur in einer Richtung gestatten.

Störungsfreies Torsionsmagnetometer. Um die Magnetometernadel für Störungen durch Strassenbahnen unempfindlich zu machen, wurde dieselbe durch ein astatisches System ersetzt. Das Instrument ist fast ein Jahr ohne nachteilige Beeinflussung der magnetischen Astasie in Gebrauch gewesen. Die Aufhängung der Nadel an einem Platiniridiumdraht gewährt eine von elastischer Nachwirkung freie Ruhelage.

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Ein Teil der zusammengesetzten Körper bildet eine dritte Klasse von elektrochemischen Beziehungen, die sich nicht unter den einfachen Körpern finden; es sind die indifferenten, welche keine elektrochemischen Reaktionen mehr haben und sich nicht mit anderen Körpern verbinden. Streng genommen aber giebt es keine absolute elektrochemische Indifferenz, denn diese Körper zeigen sie nur bis zu einem gewissen Grade. Sie ist von zweierlei Art. Die eine findet da statt, wo sich so viele Körper mit einander verbunden haben, dass dadurch eine vollkommene Neutralisation entstanden ist und kein anderer Körper mehr in die Verbindung eingehen kann. Alle elektrische Reaktion hat dann aufgehört gegen die Körper, welche sich mit dem zusammengesetzten verbinden könnten; aber seine Elemente behalten noch ihre spezifische Reaktion auf diejenigen Körper, die jenen zu zersetzen streben. So kann sich z. B. der krystallisierte Alaun mit keinem anderen Körper verbinden, er kann aber von vielen zersetzt werden. Die zweite Art von elektrochemischer Indifferenz ist viel merkwürdiger. Verschiedene zusammengesetzte Körper haben die besondere Eigenschaft, dass sie, einer gewissen Temperatur ausgesetzt, plötzlich von einem Feuer durchfahren werden, als ob darin eine chemische Verbindung vor sich gehe, ohne dass, wenigstens in den meisten dieser Fälle, ihr Gewicht sich weder vermehrt noch vermindert. Aber ihre Eigenschaften, und am

häufigsten ihre Farbe, werden dadurch verändert; auf nassem Wege äussern sie keine Verwandtschaft mehr; sie verbinden sich nicht mehr mit denjenigen Körpern, zu denen sie eine grosse Verwandtschaft haben, und widerstehen der Einwirkung derer, welche sie zuvor mit Leichtigkeit zersetzten. Sie verlieren diese elektrochemische Indifferenz nicht anders, als wenn sie bei einer hohen Temperatur der Einwirkung von mit einer sehr starken Verwandtschaft begabten Körpern ausgesetzt werden, das heisst, als wenn sie mit den Alkalien oder den feuerbeständigen Säuren erhitzt werden, mit denen sie sich dann auf dem trockenen Wege verbinden, indem sie in ihren vorigen elektrochemischen Zustand zurückkehren. Beispiele davon sind die Zirconerde, das Chromoxydul etc. Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Erscheinung ist, dass sich die Elemente dieser Körper in zwei verschiedenen Graden von Innigkeit mit einander verbinden können; der eine, schwächere, findet auf nassem Wege bei einer wenig erhöhten Temperatur, und der andere auf trockenem Wege bei einer starken Hitze statt, vorausgesetzt, dass sie nicht zugleich der Einwirkung anderer Substanzen ausgesetzt sind. Es ist wahrscheinlich, dass der grösste Teil der Mineralien, deren Zusammensetzung so beschaffen ist, dass sie durch die Säuren leicht aufgelöst oder zersetzt werden müssten, die aber dessen ungeachtet nicht davon angegriffen werden, sich in einem solchen Zustande sehr inniger Verbindung ihrer konstituierenden Bestandteile befinde, wie z. B. der Feldspath, der Spinell, das Zinnoxyd etc., welche in dem Zustande, wie man sie in der Natur findet, der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Gleichwohl ist der Grad von elektrochemischer Indifferenz, zu welcher sich auf diese Art zusammengesetzte Körper bringen lassen, sehr veränderlich, und es bedarf daher, um sie zu vernichten, stärkerer oder schwächerer elektrochemischer Reaktionen. Das Chromoxydul, das Zinnoxyd und die Zirconerde erlangen durch Einwirkung der Schwefelsäure bei einer dem Kochpunkte der Säure nahen Temperatur die Verwandtschaften wieder, welche sie durch die Hitze des Feuers verloren haben. Die Thonerde, das Eisenoxyd etc., die nach dem Glühen nicht mehr in der Kälte von schwachen Reagentien angegriffen werden, können durch starke Chlorwasserstoffsäure bei der Siedhitze und selbst bei einer gemässigteren, aber lange anhaltenden Temperatur aufgelöst werden. Gewisse Salze, wie der Alaun, der Eisenvitriol etc., wenn sie durch Calcination ihr Wasser verloren haben, scheinen zu gleicher Zeit ihre Verwandtschaft zum Wasser und ihre Auflöslichkeit in demselben verloren zu haben; sie fallen darin nieder, ohne dass sich die geringste gegenseitige Einwirkung zeigt. Wenn sie aber lange darin bleiben, so nehmen sie nach und nach ihr Kristallwasser wieder an und lösen sich auf. Der Gips, einer Temperatur von + 110° ausgesetzt, verliert sein Wasser, nimmt es aber nach dem Erkalten wieder auf; glüht man ihn aber bis zum Rotglühen, so verliert er für immer die Eigenschaft, Wasser zu binden, ausser wenn man ihn wieder auflöst und kristallisiert. Diese Eigenschaft der Körper, vorzüglich durch die Wirkung einer starken Hitze in einem mehr oder weniger starken Grad von elektrochemischer Indifferenz überzugehen, und ihr Bestreben, sich mit anderen Körpern zu verbinden, zu verlieren, ist viel allgemeiner, als man bis jetzt geglaubt hat; es ist möglich, dass sie wie die gewöhnliche chemische Vereinigung mit einer Entwicklung von Wärmestoff in verschiedenem Grade vom nicht wahrzunehmenden an bis zur Feuer-Erscheinung verbunden ist.

Die vorhergehenden Betrachtungen führen zu folgender Frage: Wie findet sich die Elektrizität in den Körpern? Wie ist ein Körper elektropositiv oder elektronegativ? Bisher haben Thatsachen unsere theoretischen Ansichten begleitet und ihnen zur Bekräftigung gedient. Wir kommen nun auf ein Feld, wo wir keine solche Beweise finden, und wo folglich unsere Vermutungen, wenn sie auch richtig wären, doch immer zweifelhaft bleiben; aber wir wollen es wenigstens versuchen, uns die Ursache jener Erscheinungen vorzustellen.

Wir wissen, dass ein Körper nicht elektrisch wird, ohne dass sich die beiden Elektrizitäten offenbaren, sei es in verschiedenen Teilen desselben Körpers, oder wenigstens in seinem Wirkungskreise. Wenn sich die Elektrizitäten in einem ein Continuum bildenden Körper einzeln zeigen, so finden sie sich immer in zwei entgegengesetzten Punkten dieses Körpers konzentriert, und sein elektrischer Zustand hat dann vollkommen dieselbe Polarität, wie ein magnetischer Körper; und bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse können wir uns von freier Elektrizität nicht anders einen Begriff machen, als infolge einer solchen Polarität. Der Turmalin bietet das beste Beispiel dieser elektrischen Polarität dar.

Aber diese Polarität müssen auch die kleinsten Teilchen eines Körpers haben; denn es lässt sich nicht ein Teil eines elementaren

Körpers denken, der nicht die Eigenschaften des Ganzen, oder die einer Vereinigung mehrerer Teilchen zusammen habe. Hieraus folgt natürlich, dass man ohne diese Corpusculartheorie keinen Begriff von der elektrischen Polarität in den Körpern haben kann. Bei der Annahme aber, dass die Körper aus Atomen zusammengesetzt sind, können wir uns vorstellen, dass ein jedes dieser Atome eine elektrische Polarität besitze, von welcher die elektrochemischen Erscheinungen bei ihrer Vereinigung abhängen, und deren ungleiche Intensität die Ursache des Kraft-Unterschiedes ist, womit sich ihre Verwandtschaften äussern.

Diese in den kleinsten Teilchen der Körper allgemeine elektrische Polarität reicht indessen nicht hin, die Erscheinungen von spezifischer Elektrizität zu erklären, welche ein jedes derselben zeigt, und welche die einen elektropositiv und die anderen elektronegativ macht. Diese Eigenschaft hängt vielleicht von jener Art von, wenn ich so sagen darf, elektrischer Einseitigkeit ab, welche zuerst von Erman beobachtet und die Unipolarität genannt worden ist, und deren Existenz man bestimmt erwiesen hat, obgleich wir nicht, nach unseren Ideen von der Elektrizität, die Notwendigkeit ihrer Existenz einsehen. Stellen wir uns vor, es sei in den Atomen eines Körpers die Elektrizität des einen Poles in einem gewissen Punkte entweder vorherrschender oder konzentrierter, als die Elektrizität des anderen Poles, ungefähr auf dieselbe Art, wie der eine Pol eines Magnets viel stärker sein kann als der andere, stellen wir uns ferner vor, es existiere in den kleinsten Teilchen eines jeden Körpers eine ähnliche spezifische Unipolarität, infolge welcher bei den einen der positive, bei den anderen der negative Pol vorherrscht, so werden wir recht gut begreifen können, wie die Elektrizität in den Körpern vorhanden sein kann und worin ihre elektrochemischen Eigenschaften bestehen. Die Körper sind also elektropositiv oder elektronegativ, je nachdem der eine oder der andere Pol darin vorherrscht.

Aber diese spezifische Unipolarität erklärt nicht allein alle Phänomene. Wir sehen, dass sich zwei elektronegative Körper, wie der Sauerstoff und der Schwefel, auf eine viel innigere Art mit einander verbinden, als z. B. der Sauerstoff und das Kupfer, obgleich letzteres elektropositiv ist. Der Verwandtschaftsgrad der Körper hängt demnach nicht allein von ihrer spezifischen Unipolarität ab, er muss aber hauptsächlich von der Intensität ihrer Polarität im allgemeinen abgeleitet werden. Gewisse Körper sind einer intensiveren Polarisation fähig, als andere, und müssen daher ein stärkeres Bestreben haben, die Elektrizität zu neutralisieren, welche in ihren Polen verteilt ist, das heisst einen grösseren Verwandtschaftsgrad als die anderen Körper, sodass dieser letztere eigentlich in der Intensität der Polarisation besteht. Daher verbindet sich der Sauerstoff eher mit dem Schwefel als mit dem Blei; denn wenn auch die beiden ersteren dieselbe Unipolarität haben, so neutralisiert doch der positive Pol des Schwefels eine grössere Quantität von negativer Elektrizität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs, als der positive Pol des Bleies neutralisieren kann.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Ueber die Frage der Widerstandsänderung von wässerigen Salzlösungen durch Bestrahlung. Kurt Regner. (Physikalische Zeitschrift 4. 30. 862).

Die Resultate, die Verfasser bei seinen Untersuchungen erhielt, sind durchweg abweichend von denen, die Cunningham in den Proceedings of the Cambr. Phil. Soc. 11. 1902 publizierte und bei denen für Bestrahlung mit einem an ultravioletten Strahlen reichen Lichtbogen eine äusserst geringe Vermehrung der Leitfähigkeit, die stets unter 1 Prozent lag, sich ergab. Stärkere Wirkungen erhielt Cunningham mit Röntgenstrahlen; die Zunahme betrug z. B. bei Hofmanns Violett je nach der Konzentration 3,44 bis 3,7 %, bei kolloidalem Silber 0,8 % und bei ammoniakalischer Silberchloridlösung 0,25 %. Verfasser hat bei gleicher Versuchsanordnung, die so war, dass eine Widerstandsänderung von 0,1 % noch mit Sicherheit hätte gemessen werden können, folgende Resultate erzielt: bei Bestrahlung von gesättigter Kochsalzlösung und gesättigter Sublimatlösung war ein Einfluss der Bestrahlung auch nur andeutungsweise nicht nachzuweisen. Röntgenstrahlen ergaben in Lösungen von $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$ in keinem Falle eine Widerstandsänderung, die 0,1 % erreicht hätte. Das gleiche ergab sich inbezug auf Kathodenstrahlen bei konzentrierten Lösungen von $NaCl$, KCl, $BaCl_2$, $UO_2(NO_3)_2$. Die Untersuchungen darüber, ob die Leitfähigkeit fluoreszierender Lösungen während der Fluoreszenz eine andere ist, als in nichtleuchtendem Zustande ergab gleichfalls das Resultat, dass weder bei Lösungen von Fluorescein, noch

bei solchen von Eosin, und zwar sowohl konzentrierten, wie verdünnten, eine Aenderung der Leitfähigkeit festgestellt werden konnte, die 0,1% betragen hätte. N. —

Beitrag zur Chemie des Schwefels. Moissan. (Compet. rend. 137. 547.)

Verfasser untersuchte die Verhältnisse der Oxydation des Schwefels bei Temperaturen, die unter der Entflammungstemperatur desselben liegen. Er vermochte hierbei den Nachweis zu führen, dass die Oxydation des Schwefels tatsächlich beireits bei Temperaturen, die sehr erheblich unter seinem Siedepunkt liegen, erfolgt, und dass sie schon bei 100° sehr erheblich ist, und sogar bei gewöhnlicher Temperatur in messbarem Grade stattfindet. Die geschilderten Verhältnisse ergaben sich für alle bekannten Schwefelsorten. Im allgemeinen hat sich ergeben, dass die Geschwindigkeit der Oxydation des Schwefels ein Faktor der Temperatur ist, und dass sie um so langsamer erfolgt, je niedriger diese ist. N. —

Ueber den aktiven und inaktiven Zustand zweier identischer Kohlenelektroden in feuerflüssigen Elektrolyten. J. Hardén. (Physikal. Zeitschr. 4. 20 n. Zeitschr. Elt.-Wien.)

Verfasser fand, dass zwei Kohlenstäbe in schmelzendes Chlorcalcium getaucht, eine Potentialdifferenz gegeneinander aufwiesen, trotzdem sie mit keiner fremden Stromquelle vorher in Verbindung waren. Die Höhe der beobachteten Spannungsdifferenz widersprach der Annahme von Thermoströmen, die durch verschiedene Qualitäten der Kohlenstäbe hätten entstehen können. In gleicher Weise wurde demgemäss auch eine Potentialdifferenz beobachtet, wenn die beiden Kohlenstäbe aus einem Stücke geschnitten wurden, das — um Verunreinigungen auszutreiben — vorher auf 1800° C erhitzt worden war. Wurden diese Kohlenstäbe in einen Porzellantigel mit von der Gebläseflamme erhitztem Chlorcalcium eingehängt, so zeigte das Galvanometer, sobald das Salz zu schmelzen anfing, einen der Richtung nach fortwährend wechselnden Ausschlag, weil beide Elektroden in Aktion getreten waren, nach kurzer Zeit aber trat eine stetige Aktivität der einen Elektrode ein, so dass der Ausschlag stetig nach der einen Seite hin stattfand.

Die Potentialdifferenz stieg mit der Temperatur, erreichte bei 650° C 0·15 V und begann dann wieder zu sinken.

Die Erscheinung zeigt sich auch bei Verwendung von Calciumnitrat als Elektrolyt, obgleich etwas schwächer. Die beobachtete Potentialdifferenz scheint unabhängig von der Hohe des Schmelzpunktes der angewendeten Salze; denn bei Bleichlorid wurde bei der Schmelztemperatur von 360° C eine Spannung von 0·35 V erreicht.

Der Verfasser vermutet, dass beim Erhitzen von z. B. Chlorcalcium die Kohle sich mit dem Chlor verbindet, dass die eine Kohlenelektrode durch die Verschiedenheit der Temperatur mehr Chlorionen aufzunehmen befähigt ist und dadurch die beobachtete Potentialdifferenz verursacht. Thatsächlich war bei dem Versuche eine Elektrode in höherem Grade angegriffen als die andere. n.

Die leichten Aluminium-Legierungen. Joseph W. Richards. (Eng. and Mining Journ. 76, 508 n. Chem. Ztg. Rep.)

Chrom härtet Aluminium stark, diese Legierungen behalten auch ihre Härte beim Erhitzen oder Anlassen. Man empfiehlt einen Zusatz von 2,3%; bei 11% wird die Legierung brüchig. Titanlegierungen sind schwer herzustellen und sind ausser Gebrauch. Mangan bis zu 5% macht die Legierung hart; zusammen mit Nickel und Kupfer entsteht die härteste leichte Aluminiumlegierung. Das Mangan wird in Form einer reichen, im elektrischen Ofen hergestellten Aluminium - Manganlegierung eingeführt. Zinn macht Aluminium weisser und leichter lötbar. Aluminium - Silberlegierungen sind hart, fest, weisser als Aluminium, nehmen und behalten besser die Politur; sie werden zu Tischgeräten verarbeitet. Aus Nickel-Aluminiumlegierungen hat sich noch nichts machen lassen. Die Nickel-Aluminiumlegierungen des Handels sind solche aus Nickel, Aluminium und Kupfer. Für Walzzwecke enthalten sie 2—5% Cu+Ni, wovon der grössere Teil Kupfer ist. Der Einfluss von Wolfram ist noch nicht genau festgestellt; Aluminium mit wenig Wolfram findet für Militärartikel Verwendung. Aluminium mit 2—3% Neusilber gibt eine feste zähe Legierung. Legierungen mit Magnesium bis 10% sind in Europa in Gebrauch. Zusatz von Zink zu Aluminium ist das billigste und wirksamste Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Bis zu 15% Zink sind die Legierungen schmiedbar, bei Guss kann bis 33% Zink zugesetzt werden, letztere Legierung ist immer noch sehr fest; aber weniger widerstandsfähig gegen Stoss als Legierungen mit weniger Zink. Legierungen bis zu 15% Zink können gewalzt und gezogen werden. Verfasser gibt noch Vorschriften für die Herstellung. Man schmilzt zuerst Aluminium ein und setzt dann das andere Metall zu unter Bedeckung mit Kohle. Vor allem muss eine Ueberhitzung vermieden werden. Beim Walzen und Verarbeiten müssen die Werkstücke ofter wieder erhitzt werden, da die Legierungen beim Verarbeiten härter werden. Das Walzen soll bei 150—200° erfolgen. n.

Neues Thermoelement. A. Heil. (Elektrot. Anz. 1904. 7. 90.)

Eine Beschreibung desselben findet sich in der »Frankfurter Zeitung«. Bei der Bedeutung, die den Arbeiten des bekannten Verfassers zukommt, entnehmen wir derselben (zugleich nach einer Notiz des »Elektrot. Anz.« 1904. 7. 90) die nachfolgenden Daten:

Eine Prüfung der Spannungsreihe der Metalle ergab namhafte Abweichungen von den Angaben der Lehrbücher. Nach einigen besseren Her-

stellungsbedingungen der Säule bezweckenden Arbeiten erreichte Verfasser bei seiner neuen Thermosäule mit Gasheizung eine beliebige Stromstärke bei einem Nutzeffekt von 140 Watt totaler Energie für jedes cbm Leuchtgas von etwa 4900 Kalorien Heizwert. Der Verbrauch an Kalorien für die Erzeugung einer Wattstunde ist bei den geringen Energiemengen der Thermosäule sonach kleiner als bei einer durch Dampfkraft angetriebenen kleinen Dynamomaschine. In der Versuchsanstalt des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. wurde festgestellt, dass bei einer aus 12 Elementen zusammengesetzten Heil'schen Thermosäule die Leistung im Nutzstromkreise bis zu 4,6 Watt betrug bei einem Gasverbrauche von 17 l für die Wattstunde, während eine aus 66 Elementen bestehende Gülcher'sche Thermosäule im Nutzstromkreise eine Leistung von 4,14 Watt bei einem Gasverbrauche von 48 l für die Wattstunde aufwies. Die Stromstärke betrug in ersterem Falle bis 9 Ampère, in letzterem Falle stark 2 Ampère, die Spannung etwa 0,5 bezw. 2 Volt. Auch die Dimensionen und Gewichte, sowie das Verhalten beim Anheizen waren bei der Heil'schen Thermosäule erheblich günstiger als bei der Thermosäule von Gülcher. Der Erfinder teilt nun mit, dass er seine Thermosäule in Verbindung gebracht hat mit einem Stubenofen, welcher neben der Erwärmung des Zimmers als Nebenprodukt beträchtliche Elektrizitätsmengen zu liefern imstande ist. Diese Strommengen können entweder direkt oder durch Vermittelung aufgeladener Akkumulatoren für Beleuchtungszwecke verwendet werden. Auch ist jede Gefahr bei einem zufälligen Kurzschluss ausgeschlossen, da der thermoelektrische Ofen immer nur die gerade erforderliche Energiemenge liefert, so dass die Leitung nicht ins Glühen geraten kann. Es wird nun abzuwarten sein, fügt der Referent hinzu, inwieweit die schon von Faraday versuchte und von zahllosen anderen Erfindern mit mehr oder weniger Erfolg fortgesetzte Ausnutzung der Verbrennungswärme der Kohle für die direkte Stromerzeugung für geringe Energiemengen ohne Zwischenschaltung des Wärmemotors praktisch anwendbar sich erweist. Die Sache ist jedenfalls wichtig genug, um zu Versuchen mit dem Heil'schen thermoelektrischen Ofen anzuregen. N.

Die Kohlenbatterie. Jone. (West. Electr. X, 504).

Gefäss aus Stahl; metallisches Zink als positive Elektrode; Kohle in einem Diaphragma aus Kohle als negative Elektrode, als oxydierende Substanz Quecksilber, als Elektrolyt Aetzkali bei 160° C. Bei Stromabgabe entsteht Zinnoxyd am Boden des äusseren Gefässes und metallisches Quecksilber im Diaphragma, das mittelst Hebers entfernt und mit Salpetersäure behandelt wird. Aus dem Nitrat wird durch Glühen Oxyd, aus den freiwerdenden Säuredämpfen wieder Säure gewonnen. Zinnoxyd wird durch Kohle zu Zinn, die freiwerdende Wärme zur Umwandlung des Quecksilbers in Oxyd und Regenerierung der Salpetersäure verwendet. Wirkungsgrad der Zelle 85—90%, Verbrauch an Zinn 1,36 kg pro PS/St. E. M. K. 1,06 V; Zelle mit 6,9 l Flüssigkeitsinhalt hat 0,02 Ω inneren Widerstand bei 23 A. Der Wirkungsgrad inbezug auf die chemische Energie der Kohle soll 66% betragen. N.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung eines radioaktiven Metallüberzuges. — Dr. Richard Sthamer und Richard Kasch in Hamburg. — D. R. P. No. 139326.

Der radioaktive Bestandteil des aus der Pechblende oder aus ähnlichem Material gewonnenen Wismuts wird durch Eintauchen von Metallen in eine Lösung von Salzen des radioaktiven Wismuts oder elektrolytisch niedergeschlagen.

Verfahren zur Reduktion von Indigo. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. — D. R. P. No. 139567.

Das elektrolytische Verfahren zur Herstellung von Indigweiss oder von Indigküpen besteht darin, dass man Indigo in Gegenwart von erwärmten Sulfitlösungen der Elektrolyse unterwirft. Bei diesem Verfahren dient das Sulfit bezw. das aus diesem entstehende Hydrosulfit als Ueberträger der Reduktionswirkung, wie es auch bei dem Verfahren des französischen Patents 312469 der Fall ist; hier ist aber Zink das primäre reduzierende Agens, während in dem neuen Verfahren der elektrische Strom die Reduktion bewirkt.

Die Bedeutung des Verfahrens beruht darauf, dass es in einfachster Weise die Reduktion des Indigo gestattet und ein Indigweisspräparat bezw. eine Indigküpe liefert, die direkt rein sind bezw. ein Minimum von Salz enthalten.

Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittelst des elektrischen Lichtbogens. — Firma Hugo Bremer in Neheim a. d. Ruhr. — D. R. P. No. 139594.

Der mit dem Ueberzug zu versehende Gegenstand wird an den negativen Pol einer elektrischen Stromquelle angeschlossen, während der andere Pol mit einer leitenden Elektrode verbunden ist, an deren Spitze das zu übertragende Metall sich befindet und als Ausgangspunkt des zu bildenden Davy'schen Lichtbogens benutzt wird. Bei längerem Bestehenlassen des Lichtbogens zwischen diesen beiden Elektroden wird man bemerken, dass von dem Metall der positiven Spitze dorthin, wo der Lichtbogen seinen Ausgangspunkt an der negativen Elektrode genommen hat, Atome hinübergeführt worden sind, die sich mit dem negativen Pol verbinden. Da eine dauernde Wirkung in dieser Richtung eintritt, so hängt es nur von der

Dauer ab, um die Dicke des Niederschlages zu bestimmen.

In gleicher Weise werden auch andere Stoffe und Gase sich auf die negative Seite hinüberführen lassen, wenn sie nur in dem auf der positiven Seite verdampfenden Material enthalten sind.

Sammelelektrode aus neben- oder übereinander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff. — Adolf Wilde in Glinde b. Hamburg. — D. R. P. No. 139630.

Die Sammelelektrode besteht in bekannter Weise aus neben- oder übereinander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff, welche mehr oder weniger dicht aneinander liegen. Die Rippen verlaufen in gebrochenen bezw. geschweiften Linien und bestehen aus einem mittleren, schräg ansteigenden Rippenteil *b* bezw. *c* und zwei durch diesen verbundenen, wagerecht bezw. mehr oder weniger geneigt verlaufenden Rippenteilen *d*. Ferner kreuzen sich die auf der einen Streifenseite liegenden, ansteigenden Rippenteile *b* mit den auf der anderen Streifenseite liegenden *c*, während die Rippenenden *d* der einen Streifenseite sich mit



Fig. 209.



Fig. 210.

denen der anderen ganz oder teilweise decken. Die sich deckenden Rippenteile oder Rippenenden *d* können durch Zwischenräume *g* von einander getrennt sein.

ALLGEMEINES.

Die Geschäfte des Kaiserlichen Patentamtes haben in den letzten Jahren eine bedeutende Steigerung erfahren. Während im Jahre 1902 im ganzen 27565 Patente angemeldet wurden, dürfte dieses Jahr mit einer Gesamtziffer von 29000 Anmeldungen abschliessen. Für das Jahr 1904 ist die Zahl der voraussichtlichen Anmeldungen im Reichshaushalts-Etat auf 30000 beziffert. Die Zahl der Warenzeichen-Meldungen betrug 1902 11168 gegen 9924 im Jahre 1901 und wird sich in diesem Jahre auf rund 12000 stellen. Mit der ersten Vermehrung der Geschäfte des Patentamtes hat sich die Notwendigkeit herausgestellt, neben den bisherigen fünf Direktorenstellen noch eine sechste zu schaffen. Der Etat bezeichnet diese Vermehrung als ein unabweisbares Bedürfnis. Von den gegenwärtigen 5 Direktorenstellen des Patentamtes sind 4 mit Juristen und 1 mit einem Techniker besetzt. Eine neue Direktorenstelle soll geschaffen werden. Dem neuen Direktor soll hauptsächlich die Aufgabe zufallen, den Präsidenten in den das technische Personal betreffenden Angelegenheiten, sowie in den allgemeinen technischen Angelegenheiten der Behörde, welche wegen der nahen Beziehungen des Patentwesens zur Industrie und Technik mehr und mehr an Bedeutung gewinnen, zu unterstützen. Von den hauptamtlichen Mitgliedern sind gegenwärtig 72 technische Mitglieder für die Bearbeitung der Patentanmeldungen vorgesehen. Der äussere Geschäftsumfang und die Arbeit in der technischen Vorprüfung infolge des starken Anwachsens des Prüfungsstoffs haben wiederum so erheblich zugenommen, dass diese Kräfte zur Bewältigung der Arbeitslast nicht ausreichen. Es ist die Vermehrung der technischen Mitglieder um 9 notwendig. In den beiden Abteilungen für Warenzeichen sind gegenwärtig neben den beiden Vorsitzenden 5 rechtskundige und 5 technische etatsmässige Mitglieder vorhanden, dazu kommen 5 juristische Hilfsreferenten. Es ergiebt sich die Notwendigkeit, die gesetzliche Organisation der Abteilungen unter Verminderung der Hilfskräfte, die nur in beschränktem Maasse an der Tätigkeit eines Mitgliedes herangezogen werden können, durch Einführung weiterer Mitglieder zu verstärken. Für 1904 sind zwei neue Stellen für rechtskundige Mitglieder erforderlich.

Zulassung elektrischer Messgeräte zur Beglaubigung. Auf Grund des § 10 des Gesetzes, betreffend die elektrischen Maasseinheiten, vom 1. Juni 1898 ist das folgende System elektrischer Messgeräte zur Beglaubigung durch die elektrischen Prüfämter im Deutschen Reiche zugelassen worden: Flügelzähler für Gleichstrom, hergestellt von der Aktiengesellschaft Siemens & Halske in Berlin und von den Siemens-Schuckert-Werken in Nürnberg. Das System hat das Zeichen 2S 44 erhalten, welches auf den Messgeräten anzubringen ist.

Zollbehandlung abgenutzter Akkumulatorenkasten aus Hartgummi im Ausbesserungsverkehr. Der Bundesrat hat beschlossen, dass die Zolldirektivbehörden ermächtigt werden, für abgenutzte Akkumulatorenkasten aus Hartgummi, die aus dem Ausland zur Ausbesserung eingeführt und vormerkweise behandelt, demnächst aber als nicht mehr ausbesserungsfähig befunden worden sind, auf Antrag bei nachgewiesener Identität die Zollbehandlung als Abfälle zu genehmigen, sofern die Kasten unter amtlicher Aufsicht zertrümmert werden.

Bekanntmachung, betreffend die Eichung von chemischen Messgeräten. Auf Grund des Artikels 18 der Maass- und Gewichtsordnung hat die Kaiserl. Normal-Eichungskommission folgende Vorschriften erlassen:

Als weitere Gattung der in der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893 (Reichsgesetzbl., Beilage zu No. 30) aufgeführten Messgeräte zum Gebrauch für chemische Analyse wässeriger Flüssigkeiten werden Vollpipetten mit Einteilung am Ansaugrohr oberhalb der den Raumgehalt abgrenzenden Marke zur Eichung zugelassen.

Die Einteilung muss mit der Grenzmarke der Pipette beginnen und nach oben fortschreiten. Die Grenzmarke ist mit 0 zu bezeichnen. Der Gesamtraumgehalt des mit Einteilung versehenen Abschnitts darf nicht mehr als ein Zwanzigstel des Raumgehalts der Pipette selbst betragen.

Der Abstand des obersten Striches der Einteilung von der Mündung des Ansaugrohrs soll mindestens 50 mm betragen.

Inbetreff der Einteilung selbst, der Bezifferung und der Fehlergrenzen gelten die allgemeinen Vorschriften für Maasspipetten, wobei als Gesamtraumgehalt der Inhalt des eingeteilten Abschnittes des Ansaugrohrs anzusehen ist. Die Einteilung für einen Raumgehalt von weniger als 1 Kubikzentimeter erfolgt in 0,01 oder

0,02 Kubikzentimeter. Als Fehlergrenze für Einteilungen, die insgesamt einen Raumgehalt von weniger als 1 Kubikzentimeter umfassen, gilt die für Messpipetten zu 1 Kubikzentimeter Sollraumgehalt vorgeschriebene. Die Stempelung geschieht wie bei Vollpipetten ohne Einteilung, die Gebührenberechnung gleichfalls wie bei solchen Vollpipetten unter Zuschlag einer Gebühr von 20 Pf.

Ueber die ausserordentlich lange Brenndauer einer Glühlampe entnehmen wir dem »Elektrot. Anz.« folgende Notiz: Vom hiesigen Elektrizitätswerk ist am 16. Juni 1901 in einer unterirdischen Transformatorenstation für Ventilationszwecke eine Glühlampe von 32 HK 120 Volt Wechselstrom in horizontaler Lage montiert worden, seitdem ständig in Betrieb gewesen und brennt heute noch. Dieselbe wurde am 16. Dezember v. J. einer Prüfung unterzogen und dabei konstatiert, dass der Wattverbrauch nur 98 Watt betrug, während die Lichtstärke auf 9 HK gesunken war. Die Brenndauer der Lampe betrug also vom 16. Juni 1901 bis 16. Dezember 1903 rund 21 800 Stunden. Die Lampe wurde s. Zt. von der Firma Siemens & Halske in Berlin geliefert.

Städt. Elektrotechnisches Amt, Karlsruhe.

Bereits früher hatte der »Elektrot. Anz.« von einer Glühlampe mit 14 000 Stunden Brenndauer berichtet. Die Glühlampe mit der längsten Lebensdauer scheint aber eine Lampe zu sein, von der Prof. Dr. F. Teichmüller, Karlsruhe, in der gleichen Zeitschrift berichtet und die 27 545 Stunden brannte!

Eine Warnung vor dem Studium der Elektrotechnik erlässt ein älterer Elektro-Ingenieur in der »Köln. Ztg.«: Etwa zehn Jahre sind es her, als die Elektrotechnik ihren geradezu beispiellosen Siegeslauf begann. Waren bis dahin die Versuche der Nutzbarmachung der elektrischen Energie für Beleuchtungs- und Kraftzwecke, sowie für Traktion verhältnismässig vereinzelt gewesen, war man bis dahin nur in grösseren Städten an die Errichtung von Elektrizitätswerken herangegangen, so entstanden damals allerorten private und städtische Elektrizitätsanlagen. Insbesondere nahm das elektrische Strassenbahnwesen einen ungeahnten Aufschwung. Die bestehenden Pferdebahnlinien wurden für elektrischen Betrieb eingerichtet, denn die elektrische Traktion steht nicht allein technisch höher, sondern ist auch wirtschaftlicher als der animalische Betrieb. Gleichzeitig fand man in dem dreiphasigen Wechselstrom, dem Drehstrom, eine geradezu ideale Stromart zur Kraftübertragung. Im Anfange dieser Aera genügte begreiflicherweise die Zahl der vorhandenen technischen Kräfte bei weitem nicht. Die Bezahlung der Elektro-Ingenieure war besser als in den übrigen Zweigen des Maschinenbaues, was viele bereits in der Praxis stehende Maschinen-Ingenieure veranlasste, sich dem neuen, verheissungsvollen Zweige zuzuwenden. Da kam Anfang 1900 der Rückschlag, der von allen Industrien die Elektrotechnik wohl am härtesten traf. Denn die beispiellose Entwicklung in kurzer Zeit hatte auch einen ebenso beispiellosen Optimismus gezeitigt, die Unternehmungslust hatte gerade der Elektroindustrie ein nach Hunderten von Millionen zählendes Kapital zugeführt. Gesellschaften, die im Jahre 1892 noch keine 5 Millionen Aktienkapital gehabt hatten, wiesen acht Jahre später 50 Millionen und mehr auf. Ueppig war die Saat der Gründungen emporgeschossen; man kapitalisierte, überkapitalisierte, zum Teil in ganz sinnloser, unrentabler Weise, ohne überhaupt daran zu denken, dass in absehbarer Zeit ein Stillstand, geschweige denn ein Rückschlag eintreten könne. Natürlich wurde nun ein ganzes Heer von Ingenieuren brotlos. Nichtsdestoweniger erfolgen immer noch neue Nachschübe von der Hochschule. Wie diese jungen Leute in den nächsten Jahren unterkommen wollen bei der schon grossen Zahl älterer, erfahrener Ingenieure ohne feste Anstellung, muss in der That als ein Rätsel bezeichnet werden. Eine flüchtige Berechnung des Verfassers lehrt ihn, dass der Bedarf an Kräften in der Elektro-Industrie, selbst wenn die angebrochenen besseren Zeiten fortdauern sollten, auf allermindestens fünf Jahre aus dem vorhandenen Bestande gedeckt ist.

GESCHÄFTLICHES.

Preisliste. Die deutschen Elektrizitätswerke zu Aachen, Garbe, Lahmeier & Co., A.-G., senden uns ihre neueste Preisliste über Gleichstrommaschinen. Dieselbe enthält eine grosse Anzahl von Typen für die verschiedensten Zwecke, insbesondere auch solche, wie sie für elektrochemische Zwecke der verschiedensten Art geeignet sind. Wir empfehlen diese Liste, die seitens der Firma Interessenten gerne zugesandt wird, der Beachtung unserer Leser.

Isolatorenwerke München, Müller & Eppner, München. Gegenstand des Unternehmens ist die Fabrikation und Verwertung von Isolierprodukten zu elektrischen und anderen Zwecken. Gesellschafter sind die Herren Robert Müller, Kaufmann, und Ernst Eppner, Diplom-Ingenieur, beide in München, Lindwurmstr. 133/II.

In Toronto (Canada) ist eine neue Gesellschaft, die Stark T. L. und P. System Limited gegründet worden, welche, ausgerüstet mit einem Kapital von einer Million Dollars, die Stark'schen Patente ausbeuten will, nach denen Telegraph, Telephon, Licht und Kraft für elektrische und technische Anlagen aller Art von einer Quelle aus und durch dieselbe Leitung mit Strom gespeist werden.

Internationale Ausstellung zu Paris (August bis November 1904 im Grand Palais der Champs Elysées). Wir machen unsere Leser darauf aufmerksam, dass eine Anzahl von Klassen dieser Ausstellung der Physik und Chemie, sowie deren Anwendungen in der Industrie gewidmet sind. Es sind dies die Klassen: Mechanische Konstruktionen, Elektrizität, Chemie und Metallurgie, Elektrochemie und Elektrometallurgie, physikalische Chemie. — Bis zur vollständigen Organisation dieser Klassen sind alle Anfragen zu richten an Herrn Adolf Minet, Herausgeber der Zeitschrift »Elektrochimie«, Paris, 37 Rue de Berne, oder an die Verwaltung: Paris, Rue de Moulins 3.

Akkumulatoren-Werke System Pollak, Frankfurt a. M. Die Generalversammlung genehmigte die mit 1 057 000 Mk. Verlust abschliessende Liquidationsbilanz und beschloss die Verlegung des Sitzes der Gesellschaft nach Berlin.

Akkumulatoren-Werke System Tribelhorn, G. m. b. H., Eschweiler. Gegenstand des Unternehmens ist die Herstellung und der Vertrieb von elektrotechnischen Artikeln, insbesondere der Fortbetrieb des zu Dohna-Dresden bestehenden, dem Ingenieur J. Grünfeld gehörigen Fabrikgeschäfts, welches durch Vertrag vom 30. November 1903 auf Herrn Fritz Neumann zu Eschweiler übergegangen ist, sowie die gewerbliche Verwertung der den Akkumulatorenwerken, Aktiengesellschaft in Olten-Schweiz, gehörenden Patente und sonstigen Schutzrechte, betreffs welcher zwischen der genannten Firma und Herrn Fritz Neumann am 30. November 1903 ein Lizenzvertrag abgeschlossen ist. Das Stammkapital beträgt 100 000 Mk. Geschäftsführer ist Herr Fritz Neumann, Fabrikant in Eschweiler.

ZUR GESCHICHTE DER ELEKTROLYSE DES WASSERS.

Im Jahrgang IV, No. 30, S. 865 der »Physikalischen Zeitschrift« weist Edm. Hoppe darauf hin, dass nicht Simon, sondern Ritter die Priorität für die Erkenntnis gebühre, dass bei der elektrolytischen Wasserzersetzung nur reiner Wasserstoff und Sauerstoff entsteht und dass die Alkalibildung, die vorher beobachtet wurde, von Verunreinigungen herrührt. Ich habe in meinem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Kassel eingehend dargelegt, auf Grund welcher Arbeiten Simon die Priorität zuzuerkennen sei. Selbstverständlich waren mir, wie auch aus den Veröffentlichungen in der „Elektrochemischen Zeitschrift«, Jahrgang X, Heft 3 und ff. hervorgeht, die Arbeiten Ritter's genau bekannt, aber eben deswegen muss ich umsomehr an der Ansicht festhalten, dass einzig und allein Simon es war, der den ersten unzweifelhaften Beweis erbracht und der es zum ersten Mal klar und deutlich ausgesprochen hat, dass bei der Zersetzung von Wasser nur reiner Wasserstoff und Sauerstoff entsteht und dass die Alkalibildung auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Was von den Ritter'schen Arbeiten im allgemeinen zu halten ist, habe ich in der »Elektrochemischen Zeitschrift«, Jahrgang X, Heft 8, S. 179, Spalte 2, Zeile 10 von oben und ff. ausgesprochen. In ihnen mischen sich Wahrheit und Dichtung, richtige Beobachtung und Phantasiegebilde in krauser Reihe durcheinander; zu unterscheiden, was von seinen vielen Behauptungen stichhaltig ist und was nicht, vermag wohl niemand mehr. Er hat so viel behauptet, dass man ihm schliesslich die Priorität für eine ganze Anzahl von Tatsachen zuerkennen könnte. Das Urteil seiner Zeitgenossen und das der Nachwelt geht einstimmig dahin, dass Ritter ein Phantast war und dass vielen seiner Angaben durchaus zu misstrauen ist. Wollte man alle die dahingehenden Urteile zusammenstellen, so liessen sich mit den betreffenden Zitaten ganze Spalten anfüllen, ja sogar Ostwald, dessen Rede im Jahre 1894 Hoppe zitiert, weist in seinem Werke: »Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre« trotz aller sonstigen Vorliebe für Ritter an vielen Stellen auf seine oft etwas zu weit gehende geistige Regsamkeit hin. Für den Historiker ist also Ritter eine Quelle von sehr zweifelhafter Güte und in keinem Falle sind seine Angaben so unanfechtbar, dass man sie als Grundlagen für die Geschichtsschreibung benutzen darf. Wollte man dies tun, so würde man in einen Fehler verfallen, den der Historiker unter allen Umständen vermeiden muss. Dass aber demjenigen, der die Verhältnisse der Wasserzersetzung zum ersten Mal in klarer und unanfechtbarer Weise erforscht hat, also Simon, auch unter allen Umständen die Priorität zugesprochen werden muss, das kann für den, der nicht an einer besonderen Vorliebe für Ritter leidet, sondern der sich auf einen rein objektiven Standpunkt stellt, keinem Zweifel unterliegen.

Wenn wir nun aber die Arbeiten Ritter's über die elektrolytische Wasserzersetzung selbst etwas näher betrachten, so finden wir hier eine solche Fülle von Widersprüchen, dass es grosser Mühe bedarf, die Tatsachen klar festzustellen. Zunächst hat Ritter **vor** Simon im Jahre 1801 im wesentlichen nur den von Hoppe richtig angeführten Versuch gemacht; er ist aber bei diesem auf die Frage der Verunreinigungen, auf die es doch in erster Linie ankommt, gar nicht eingegangen, sondern hat, wofür ich mir statt anderer Hoppe selbst als Quelle zu zitieren gestatte (Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektrizität, 1898, S. 6), lediglich geschrieben, »dass er Wasserstoff und Sauerstoff einzeln auffange und dass er sie beide rein erhalte. Ja, er hat auch die Probe der wirklichen Wasserzersetzung zuerst gemacht, er leitete beide Gassorten in ein Gefäss, verpuffte sie hier durch den Funken und erhielt so das Wasser wieder, welches er erst zersetzt hatte.« So schreibt Hoppe! Wir wollen darauf, was eine »wirkliche Wasserzersetzung« ist, hier nicht näher eingehen und auch nicht darauf hinweisen, dass »wirkliche Wasserzersetzungen« schon vor Ritter von anderen gemacht wurden, sondern wollen an Stelle des oben zitierten Hoppe'schen Schlusses hier den hersetzen, den Ritter selbst im Jahre 1801 aus seinen verschiedenen Versuchen über Wasserzersetzung zog. Da sich aber wie wir schon Eingangs erwähnten, aus Ritter's Schriften alles Mögliche herauslesen lässt, und da wir, wenn wir eine Stelle aus diesen auswählen, vielleicht des Mangels an Objektivität geziehen werden könnten, so zitieren wir zwei andere Geschichtsschreiber, von denen der eine gewiss als objektiv gelten kann und von denen der andere eher den Ansichten Hoppe's zuneigt, nämlich Kopp und Ostwald.

Kopp schreibt (Geschichte der Chemie, Bd. II, 1845, S. 278): »Ritter schloss hieraus (aus dem Versuch zur Wasserzersetzung 1801), Sauerstoff sei Wasser mit negativer, Wasserstoffgas sei Wasser mit positiver Elektrizität verbunden; eine Ansicht, welche bei der rasch voranschreitenden Erkenntnis des Galvanismus sich bald unhaltbar zeigte. In ihrer Aufstellung sehen wir den letzten Versuch, die Zusammensetzung des Wassers zu leugnen.«

Ostwald, der von Ritter's Versuch, durch den die elementare Natur des Wassers erwiesen werden sollte, sagt: »Ritter hat hier, wie ihm das nicht selten geschah, auf eine nicht hinreichend sorgfältig untersuchte Erscheinung weitgehende theoretische Schlüsse gebaut und im Eifer des Schliessens versäumt, sich der Festigkeit der Unterlagen seines theoretischen Gebäudes zu vergewissern« (Elektrochemie, S. 126) führt auf der folgenden Seite (S. 163) wörtlich folgendes an: »Auch Ritter ist später (!) auf diese Frage zurückgekommen und hat (Gilbert's Annalen VIII, 32, 1801) die Unrichtigkeit seiner Beobachtung zugegeben. Dagegen erklärte er, dass man seinen Versuch nur richtig aufzufassen brauche, um das gleiche Resultat, dass das Wasser bei diesem Versuch nicht in seine Bestandteile gespalten werde, zu erhalten.«

Und daraus soll also für Ritter ein Anspruch auf Priorität in Bezug auf die richtige Erkenntnis der Verhältnisse bei der elektrolytischen Wasserzersetzung abgeleitet werden!

Die Vermutung, dass das Alkali und die Säure bei der Wasserzersetzung vielleicht von Verunreinigungen des Wassers herrühren können, stellt Ritter zum ersten Male in einem Briefe an Gehlen auf, indem er sich über die Arbeiten Pacchianis auslässt. Dieser Brief ist veröffentlicht in Gehlen's Journal für die Chemie und Physik I. 36. 1806 — also volle fünf Jahre, nachdem die Arbeiten Simon's erschienen waren! Wo bleibt also die Priorität Ritter's in Bezug auf diesen Punkt, ganz abgesehen davon, dass Ritter selbst dann noch schreibt, »dass bisher gerade das reinste Wasser am wenigsten Säure und Natron gegeben habe«? Also auch im Jahre 1806 war es ihm noch nicht gelungen, säure- und alkalifreies Wasser zu erhalten!

Berlin, Januar 1904. Dr. Albert Neuburger

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 12. März 1904.

EIN VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON KOHLENCHLORIDEN.

Von *F. J. Machalske.*

Das Verfahren besteht darin, dass eine Mischung von kohlenhaltiger Substanz, einer Chlorverbindung und einem Reagens, welches sich mit der Basis der Chlorverbindung vereinigen kann, auf hohe Temperatur erhitzt wird, und zwar am besten vermittelst eines elektrischen Ofens. Das aus seiner Verbindung freiwerdende Chlor vereinigt sich mit dem erhitzten Kohlenstoff: das entstehende Kohlenchlorid wird entweichen und lässt sich kondensieren. Am besten besteht die Charge aus einer Mischung von zerkleinertem Koks, Natriumchlorid und Quarzsand. Die Charge muss frei von Wasser sein, und die Atmosphäre im Ofen darf keine oxydierenden Wirkungen ausüben. Durch Veranderung der Mischungsverhältnisse der Bestandteile der Charge lassen sich verschiedenartige Kohlenchloride darstelleu.

Ein geeigneter Ofen zur Ausführung des Verfahrens ist in beifolgender Figur 211 gegeben, welche einen vertikalen Axialschnitt darstellt. Natürlich ist dieser Ofen nur zur Veranschaulichung bestimmt, und ist das Verfahren keineswegs auf seine Verwendung beschränkt.

Der Ofen besteht aus einer Wand 1, aus feuerfestem nichtleitendem Material, wie z. B. Ofenziegeln, mit einer Verkleidung 2 aus Magnesiaziegeln. Kohlenelektroden 3 gehen durch feuerfeste nichtleitende Muffen 4, die in den Seiten des Ofens angebracht sind und in denen die Elektroden sich verstellen lassen. Eine zur Beschickung dienende Oeffnung 5 mit geeignetem Verschluss geht durch die Oberwand hindurch. Eine Austrittsröhre 6 für die Kohlenchloride geht vom Oberende des Ofens aufwärts. Eine Ablassöffnung 7 führt aus dem unteren Teile der Ofenkammer.

Nach der beliebtesten Arbeitsmethode wirkt eine Charge 8, bestehend aus einer wasserfreien Mischung von zerkleinertem Koks, Natriumchlorid und reinem Kieselsand, in den Ofen eingebracht so, dass dieselbe die Enden der Elektroden umgiebt. Hierauf wird ein elektrischer Strom zwischen den Elektroden und durch die Charge hindurch geschickt, welcher die Mischung auf eine zur Bewirkung der Reaktion genügende Temperatur erhitzt. Es ist wahrscheinlich, dass die hohe Temperatur zunächst das Natriumchlorid zum Schmelzen bringt, und dass der Kiesel hierauf mit dem geschmolzenen Chlorid in Reaktion tritt und Chlor freimacht, welches sich sodann mit dem glühenden Koks vereinigt und Kohlenchlorid erzeugt. Das so entstehende Chlorid wird durch das Austrittsrohr 6 in einen Kondensator oder eine Kammer befördert und der geschmolzene Rückstand durch die Ablassöffnung entfernt. Luft muss während des Betriebes aus dem Ofen vollständig ausgeschlossen sein.

Durch Abänderung der Mischungsverhältnisse der Charge lassen sich verschiedenartige Kohlenchloride erzeugen. Typische Reaktionen sind durch folgende Gleichungen dargestellt:

1) $4\,NaCl + 2\,SiO_2 + C = CCl_4 + Si(ONa)_4 + Si$

2) $6\,NaCl + 2\,SiO_2 + 4\,C = C_2Cl_4 + C_2Cl_2 + [Si(ONa)_4 + Na_2Si]$

3) $6\,NaCl + 3\,SiO_2 + 2\,C = C_2Cl_6 + [2\,(SiNa_2O_3) + Na_2Si]$.

Schwefelchlorid lässt sich gleichzeitig mit Kohlenchlorid erzeugen, indem man der Charge Schwefel zufügt. Eine typische Reaktion für diesen Fall lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

4) $6\,NaCl + 2\,SiO_2 + C + 3\,S = CCl_4 + S_2Cl_2 + [Si(ONa)_4 + Na_2Si]$.

Aus diesen Reaktionen lässt sich entnehmen, dass die Kieselsäure zur Bindung der Basis der Chloridverbindung dient.

Man wird bemerken, dass die zur Darstellung von Kohlenchloriden verwandte Charge von der zur Darstellung von Siliciumkarbiden benutzten durchaus verschieden ist; bei letzterer wird ja eine kleine Menge Natriumchlorid der Mischung von Kohle und Quarz beigefügt, um als Flussmaterial zu dienen und die Masse porös zu machen. Bei diesem Verfahren wird die Chlorverbindung in viel grösseren Verhältnissen benutzt und ist ein Hauptbestandteil der Beschickung, wie sich aus den die Reaktionen darstellenden Gleichungen ergibt. Die für dieses Verfahren erforderliche Temperatur ist auch niedriger als die, welche zur Darstellung von Kohlensilicium nötig ist, und liegt unterhalb von 2000° C. Ein elektrischer Strom von 500 Ampères bei einer Potentialdifferenz von 60 Volt ist für einen Ofen üblicher Grösse ausreichend. Die Darstellung von Kohlensilicium beansprucht nach Acheson eine Temperatur, die über 4000° F. liegt, und die nach Moissan dazu genügt, Kohlenstoff und Kieselsäure zum Verdampfen zu bringen.

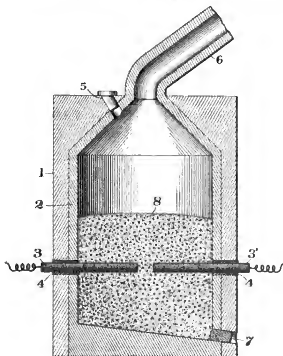


Fig. 211.

DIE ELEKTROCHEMISCHEN ANLAGEN AM POLYTECHNIKUM ZU BOROUGH.

Von *F. M. Perkin.*

Seit fast 4 Jahren wird am Polytechnikum zu Borough das Studium der Elektrochemie getrieben. Das ursprüngliche Laboratorium war recht klein — es bestand nur aus dem Präparationszimmer des Auditoriums — und enthielt nur für vier Studenten Arbeitsplätze. Es wurde nun ein neues Laboratorium eingerichtet, über das ich kurz berichten möchte.

Der Arbeitsstrom wird von 12 Akkumulatorzellen vom E. P. S.-Typus geliefert, welche eine Kapazität von 80 Ampère-Stunden besitzen. Die Zellen werden von der Dynamomaschine des Instituts geladen und stehen mit einer auf Schiefer montierten Schalttafel in Verbindung, von welcher aus der Strom an drei besondere Stromkreise verteilt wird.

Stromkreis 1 ist mit Arbeitsplätzen für 3 Studenten versehen, während Stromkreis 2 für 5 Studenten eingerichtet ist und der dritte Stromkreis für 5 Studenten Anschlüsse besitzt und auch einen Plattierungselektrolyten für Versuchszwecke liefert. Dieser Elektrolyt von einer Kapazität von etwa 5 Gallonen ist auch für andere experimentelle Arbeiten in recht grossem Massstabe eingerichtet.

Jeder Stromkreis ist mit einem Strommesser und einem Voltmeter ausgerüstet. Die von der Firma Nalder Bros. & Thomson gelieferten Instrumente sind mit Nebenschlusswiderständen für hohe und niedrige Ablesungen versehen. Die Strommessskala für niedrige Ablesungen geht von 0 bis 2 Amp. und ist in Hundertstel eingeteilt; die

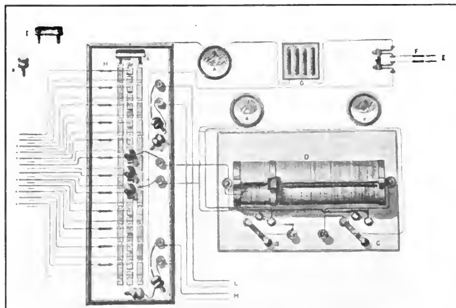


Fig. 212. Skizze der Anlage.

A = Ampèremeter.
B = Schalter für das Ampèremeter.
C = Schalter für das Voltmeter.
D = Regulierwiderstand.
E = Leitung zur Dynamomaschine.
F = Sicherung.
G = Ladewiderstand.
H = Sicherung.
J = Kontakt zur Paralellschaltung.
K = Kontakt zur Serienschaltung.
L = erster Stromkreis.
M = zweiter Stromkreis.
V = Voltmeter.

hohe Ablesungsskala reicht von 0 bis 20 Amp. und ist in Zehntel geteilt; die Voltmeterablesungen gehen auf der niedrigen Skala von 0 bis 3 in Zehnteln, für hohe Ablesungen von 0 bis 30 Volt und sind in halbe Volt eingeteilt. Es wäre besser gewesen, wenn man die niedrige Skala fur 0 bis 5 Volt eingerichtet hätte, da es oft auch bei analytischen Arbeiten vorkommt, dass die elektromotorische Kraft, die man genau kennen will, höher als 3 Volt ist.

Jeder Arbeitsplatz ist mit einem besonderen System von Klemmschrauben und einem festen Widerstand von ungefähr 20 Ohm versehen. Die Widerstande sind zusammen mit Umschaltern für Strom- und Voltmeter auf einer emaillierten Grundplatte aus Schiefer montiert und gerade oberhalb der Bänke an der Wand befestigt. Vermittelst des einen Ausschalters ist der Praktikant imstande, die Strommesserablesung vorzunehmen, und wenn er dies gethan hat, auszuschalten und die Elektrolyse fortzusetzen, ohne das Instrument ständig eingeschaltet zu halten; der Widerstand des Strommessers ist sehr klein und kann vernachlässigt werden. Ein zweiter Umschalter für das Voltmeter ist in ähnlicher Weise eingerichtet, und auf diese Weise können verschiedene Praktikanten, ohne sich gegenseitig im Arbeiten zu stören, dieselben Instrumente benutzen und vermeidet man die mehrfache Anbringung dieser kostspieligen Apparate.

Die Schalttafel ist so eingerichtet, dass die Zellen entweder in Serie oder parallel oder aber teils in Serie und teils parallel zuschalten sind. Ausserdem kann, wenn auch nur 12 Zellen vorhanden sind, doch die ganze Zahl an den einen Stromkreis, 10 an einen anderen und schliesslich 8 an den dritten angeschlossen werden, und alle Stromkreise können doch zu gleicher Zeit zu benutzen sein. Natürlich lässt sich, wenn dies wünschenswert erscheint, auch eine kleinere Anzahl in irgend einem Stromkreise benutzen. Selbstverständlich müssen alle an einem und demselben Stromkreise arbeitenden Praktikanten auch ein und dieselbe Anzahl Zellen benutzen, doch lässt sich mit Hilfe von eingeschalteten Widerständen die Stromstärke, welche sie zu benutzen wünschen, regulieren. Auf dem Diagramm ist die Anordnung des Schaltbrettes und die Art der Verbindung desselben mit den Akkumulatoren, sowie auch die Art der Verteilung des Stromes an die einzelnen Stromkreise zu erkennen.

Aus dem keiner weiteren Erklärung benötigenden Diagramm ersieht man, dass in alle Zuleitungsdrähte von der Batterie eine Sicherung eingeschaltet ist, wodurch der Apparat vor Beschädigung bei etwaigen Kurzschlüssen geschützt ist.

Die Zellen brauchen nicht gerade oft nebeneinander geschaltet zu werden, und in Anlagen, wo es nicht wünschenswert erscheinen sollte, derartige Einrichtungen zu haben, könnte die Schalttafel dadurch, dass man nur eine Reihe von Oeffnungen anordnet, sehr erheblich vereinfacht werden. Dadurch würde natürlich auch die ganze Tafel bedeutend billiger zu stehen kommen. Auf der Zeichnung sind zwei Zellen in Serie an den Stromkreis No. 2 angeschlossen abgebildet. Wenn der Strommessschalter nach dem mit »on« (»eingeschaltet«) bezeichneten Knopf hingeschoben wird, so geht der Strom durch die Zersetzungszelle hindurch, welche mit den beiden Endklemmen in Verbindung steht, aber nicht durch den Ammeter. Wenn man nach »Ammeter Reading« hinüberschaltet, so geht der Strom durch den Strommesser hindurch. Sobald der Praktikant seine Ablesung vorgenommen hat, schaltet er wieder auf »on« zurück und arbeitet mit ausgeschaltetem Instrument weiter. Das Voltmeter, das natürlich nebengeschaltet ist, ist so eingerichtet, dass es nicht nur die Arbeits-Potentialdifferenz, sondern auch die elektromotorische Kraft an den Polen des Stromkreises messen kann. Wenn daher der Praktikant den Widerstand des äusseren Stromkreises kennt, so ist er imstande, den Widerstand des Bades zu berechnen.

Die Widerstände. — Die Widerstände bestehen aus isoliertem, auf mit Asbest bedeckten Messingröhren aufgewickeltem »Platinoid«-Draht. Der Vorteil der Aufwickelung auf Röhren besteht darin, dass ein Luftstrom durch dieselben hindurchgeht und zum Kühlerhalten des Widerstandes dient. Der Kontakt ist ein doppelter Schleifkontakt; die Verbindung mit dem Widerstande wird in der Weise hergestellt, dass man von der Ober- und Unterfläche der Drähte die Isolierung entfernt. Jedes Instrument besitzt einen Widerstand von etwa 20 Ohms und verträgt einen Strom von ungefähr 3 Amp. ohne ungehörige Erwärmung. Ein idealer Widerstand lässt sich bei niedrigem Preise schwer herstellen. Mit einem Widerstande, wie dem hier beschriebenen, bietet es keine Schwierigkeit, den Strom um einen sehr kleinen Bruchteil eines Ampère zu vermindern; wenn es jedoch darauf ankommt, einen Strom von beträchtlicher Dichte durchzuleiten und dabei doch zugleich die Stromstärke um kleine Bruchteile eines

Ampère zu verringern oder zu erhöhen, so wird das Instrument unhandlich und die Herstellungskosten bedeutend.

Um stärkere Ströme zu leiten, ist der eine Stromkreis mit einem Widerstand versehen, welcher aus isolierten Stücken Kupferstreifen besteht, die fest aneinander geklemmt und vermittelst Spiralen aus Platinoiddraht in Serie verbunden sind. Der Widerstand wird vermittelst eines Schleifkontaktes reguliert. Dieser Widerstand leitet, ohne allzu warm zu werden, Ströme von 4 bis 5 Ampères. Eine sehr geeignete Methode, um den Strom zu verringern, besteht in der Anwendung eines Flüssigkeitswiderstandes. Als solchen kann man einen einfachen Glastrog benutzen, der verdünnte Schwefelsäure enthält und mit zwei Bleiplatten als Elektroden versehen ist; der Widerstand wird dann in der Weise reguliert, dass man die beiden Bleiplatten gegen einander verschiebt. Der einzige Einwand, der sich gegen diese Widerstandsform erheben lässt, ist der, dass, wenn der Strom stark ist, die Lösung sehr heiss wird und verdampft.

Wechselstrom. — Zuleitungsdrähte von der Strassenleitung sind in das Laboratorium geführt worden; der Wechselstrom wird zum Betriebe eines kleinen Motors benutzt. Letzterer wird für Kraftzwecke verwandt, u. z. beim Umrühren etc., sowie zum Polieren und Brünieren von zu plattierenden Gegenständen.

Der Wechselstrom wird nach vorheriger Geradrichtung auch zum Laden der Akkumulatoren und auch zu Gleichstromarbeiten benutzt, wenn hohe Potentialdifferenzen erforderlich sind. Bei späterer Gelegenheit gedenke ich die zum Geradrichten des Wechselstromes benutzte Methode zu beschreiben.

Hörsaal. — Der Hörsaal ist zum Demonstrieren elektrochemischer Metboden eingerichtet. Zwei Leitungsstangen, welche den Strom von sechs Akkumulatoren herleiten, geben vorn am Vorlesungstisch entlang und stehen mit Stiftschaltern an vier Punkten in Verbindung. Mit Hilfe dieser Schalter lässt sich der Strom, der in irgend einem der vier Versuche benutzt wird, an einem Strommesser nacbweisen, welcher am Rahmen der schwarzen Tafel befestigt ist; in ähnlicher Weise verbindet ein anderer Schalter die Anschlussklemmen mit einem Voltmeter. Diese Instrumente haben ganz offene Vorderseiten und sind von allen Teilen des Hörsaales aus zu sehen. Die Schaltvorrichtung ist so ziemlich dieselbe wie die im Elektrochemischen Laboratorium angewandte und auf der Skizze illustrierte.

Die Kurse. — Nur Studenten, welche bereits Vorkenntnisse in der Chemie und Physik besitzen, dürfen an den elektrochemischen Kursen teilnehmen.

Im Laboratorium beginnen die Studenten in der Weise, dass sie enen Kursus in elektrolytischer Analyse und anorganischer Synthese durchmachen. Wie es sich gezeigt hat, lässt sich die Analyse mit der Synthese zugleich behandeln. Der anorganische Teil des Kursus besteht in der Darstellung von Persulfaten, Ueberschwefelsäure, Kaliumchlorat und Perchlorat, Hypochloriten, Bleiweiss und Chromgelb, der Abscheidung von Metallen in Masse und anderen Darstellungen, die sich von selbst ergeben. Hierauf folgt ein Kursus in organischer Synthese, der mit der Elektrolyse organischer Säuren beginnt, worauf die elektrolytischen Reduktionsmethoden folgen, wie z. B. die Reduktion von Nitro-Verbindungen, Ketonen etc., sowie elektrolytische Oxydationsmethoden, z. B. von Jodoform, Purpurogallin, Anthrachinon.

Sobald die Praktikanten obigen Kursus durchgemacht haben — der hier nur kurz skizziert worden ist —, erhalten sie alle möglichen Anregungen zur Ausführung von Untersucbungen.

Während die Praktikanten im chemischen Laboratorium arbeiten, erwartet man von ihnen, dass sie zugleich in der physikalischen Abteilung eine Vorlesung über Elektrizität und Magnetismus und über elektrische Messungen hören.

Ich habe Herrn Dr. Henderson und Herrn W. Rawlings für ihre freundliche Unterstützung beim Entwerfen der Scbalttafel, sowie für andere freundlichst erteilte Ratscbläge meinen besten Dank auszusprechen.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1903.

Von *Dr. M. Krüger*. (Fortsetzung.)

Hilfsapparate.

Welchen günstigen Einfluss das Graphitieren durch Erhitzen auf die Haltbarkeit der Kohlenelektroden hat, haben die im letzten Jahresbericht geschilderten Versuche von F. Foerster gezeigt. In grossem Mass-

stabführt diese Operation der Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in Graphit die International Acheson Graphite Comp. aus. Dieser Gesellschaft ist ein Verfahren patentiert worden (D. R. P. 133592)[124]), bei welchem durch die Anordnung der zu graphitierenden Kohlenstäbe senkrecht zur Stromrichtung besonders die Oberfläche der Kohlen in Graphit übergeführt und dadurch Strom erspart wird. Interessante Angaben über die Herstellung der Elektrodenkohlen, besonders neuer Fabrikationsdetails, sind in der Zts. f. E., IX, 260 veröffentlicht. — Bekanntlich verbrennen die bei elektrischen Schmelzprozessen verwendeten Kohlenelektroden sehr rasch. O. Vogel sucht dies zu verhindern, indem er auf den Kohlenstäben einen Ueberzug aus Silicium oder Borcarbid herstellt (D. R. P. 137436)[125]).

Als widerstandsfähigstes Anodenmaterial ist das Platin besonders in seiner Legierung mit Iridium noch unersetzt. Um bei dem hohen Preise dieser Metalle nicht zu grosse Werte für die Anoden zu installieren, hat man ausserordentlich dünne Platinfolien verwendet. Die Herstellung haltbarer Elektroden aus solcher Platinfolie ist W. C. Heraeus patentiert worden (D. R. P. 132588)[126]). Angaben darüber finden sich in der Elektrotechn. Rundschau, 20, X und in dieser Zeitschr., X, 38.

Eine aus einzelnen Lamellen mit Zwischenlagen von nicht- oder schlechtleitendem Material bestehende Anode hat Maurice d'Andrimont erdacht (D. R. P. 133350)[127]). Von K. W. Fraissinet rührt eine originelle Vorrichtung zum Einspannen von Elektroden in flaschenhalsähnlichen Gefässöffnungen her, welche sich an die bekannten Kapselverschlüsse der Bierflaschen anlehnt (D. R. P. 128915)[128]), Ch. O. Cowper-Coles erteilt Elektroden dadurch rasche Umdrehung, dass er an der Elektrodenwelle ein Schaufelrad befestigt, welches durch den unter Druck zugeführten Elektrolyten in Rotation versetzt wird (D. R. P. 130827)[129]). Durch eine besondere Befestigungsweise der Anoden an sich drehenden Anodenwellen vermeiden S. Marxsohn und H. Welte (D. R. P. 132000)[130]) das Eindringen von Elektrolyt zwischen Welle und Hülse. Ferner konstruierten die beiden einen Aufhänger für galvanische Operationen mit einem an seinen Unterteil drehbar gelagerten Warenhaken (D. R. P. 132613)[131]). Einen Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer, welcher aus einer halbzylinderförmigen Bleiplatte und einem Diaphragma aus Pergamentpapier besteht, hat L. de Torrès y Quevedo patentiert erhalten (D. R. P. 137315)[132]).

Poröse Körper zur Herstellung von sehr widerstandsfähigen Diaphragmen erzeugen Ch. Combes und A. Bigot (D. R. P. 136273)[133]) durch Formen und Brennen von Eisenoxyd mit Kieselsäure und Thonerde. — Ueber die für elektrochemische Betriebe so wichtigen Pumpen und andere Vorrichtungen, wie zum Abdampfen von Lösungen etc. macht D. H. Browne[134]) aus seinem Erfahrungsschatz sehr interessante Mitteilungen.

Ein neues Galvanometer, bei welchem ein als Stromleiter dienender versilberter Quarzfaden in einem starken magnetischen Feld liegt und bei Stromdurchgang abgelenkt wird, wird von W. Einthoven[135]) beschrieben. R. Heilbrun hat zu theoretischen Zwecken ein elektrolytisches Galvanometer konstruiert[136]). Dasselbe besteht aus einer Spule aus Gummischlauch oder Glasrohr, welche mit 30 prozentiger Schwefelsäure gefüllt ist und mit ihren Enden in Schwefelsäurenäpfe taucht. Eine neue voltametrische Wage, welche vor den bisher bekannten manche Vorzüge aufweist, haben H. Paweck und W. Burstyn[137]) angegeben. Bei dieser voltametrischen Wage wird die für den galvanotechnischen Prozess erforderliche Elektrizitätsmenge dadurch begrenzt, dass man auf einer an einem Wagebalken hängenden Kupferplatte, welche als Kathode eines gleichzeitig mit dem galvanischen Bad betriebenen Kupfervoltameters dient, eine dem gewünschten Metallniederschlag (Silber) äquivalente Menge Kupfer zur Abscheidung bringt. Bei Erreichung des gewählten Gewichts wird der Strom direkt unterbrochen. Dadurch, dass bei der erwähnten Konstruktion kein Strom durch die Schneiden der Wage fliesst und die Unterbrechung des Stromes nicht an empfindlichen Kontakten eintritt, ist diese Wage ganz besonders dauerhaft. W. Pfanhauser jr.[138]) hat an seiner voltametrischen Wage einige Verbesserungen angebracht, um die Genauigkeit derselben zu

[124]) Diese Zeitschr. X, 128.
[125]) Diese Zeitschr. X, 40.
[126]) Diese Zeitschr. X, 83.
[127]) Diese Zeitschr. X, 84.
[128]) Diese Zeitschr. IX, 199.
[129]) Diese Zeitschr. IX, 272.
[130]) Diese Zeitschr. X, 18.
[131]) Diese Zeitschr. X, 83.
[132]) Diese Zeitschr. X, 40.
[133]) Diese Zeitschr. X, 40.
[134]) Diese Zeitschr. IX, 261.
[135]) Arch. Neerl., 6, 625, Beibl. 27, 194.
[136]) Zts. f. E. IX, 111.
[137]) Diese Zeitschr. IX, 183.
[138]) Zts. f. E. IX, 668.

erhöhen. In einem Artikel[139]) weist Pfanhauser die Angriffe Langbein's über eine frühere Konstruktion Pfanhauser's zurück, wogegen Langbein[140]) repliziert.

Der elektrolytische Gleichrichter von Modon ist von Hospitalier[141]) einer Messung unterzogen worden, woraus sich ergiebt, dass er Spannungen bis 140 Volt aufnimmt. Bei dem der Fabrik elektrischer Apparate Dr. M. Levy und E. Ruhmer patentierten elektrolytischen Stromunterbrecher für Wechselstrom (D. R. P. 129432)[142]) wird anstelle einer Bleielektrode eine solche aus Aluminium benutzt, um nur Ströme einer Richtung zu erhalten.

Das Problem der direkten Umwandlung von Wärme in Elektrizität beschäftigt die Erfinder in wachsendem Massstabe. Léon Bénier (D. R. P. 132924)[143]) hat eine thermoelektrische Batterie konstruiert, bei welcher pulverförmige oder geschmolzene Körper als Elektromotoren wirken. E. Hermite und Ch. F. Cooper stellen thermoelektrische Säulen unter Verwendung von Schwefelkupfer und Messing her. Um einen guten Kontakt des Schwefelkupfers mit dem Messing zu erzielen, wird ein Kupferdraht um eine Messingstange gewickelt und beide um einen Kupferbarren, worauf man das Ganze in Schwefeldampf bringt. Das auf dem Kupfer entstehende Schwefelkupfer wird auf diese Weise innig mit dem Messing verbunden (D. R. P. 133903)[144]). Zur Herstellung homogener Röhren von Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente erhitzen die beiden Erfinder starke Kupferdrähte in Schwefeldampf und lösen den unveränderten Kupferkern heraus (D. R. P. 129563)[145]). Nach einem weiteren Verfahren werden Barren von Schwefelkupfer für den Aufbau von Thermosäulen durch Giessen von Schwefelkupfer, Behandeln desselben mit Schwefel und Glühen unter Luftabschluss hergestellt, wobei gleichzeitig ein Zusatz von Schwefeleisen gemacht werden kann, um das Produkt gegen oxydierende Einflüsse widerstandsfähiger zu machen (D. R. P. 132476)[146]).

W. Barnes hat einen Vakuumapparat konstruiert, welcher zur ununterbrochenen Elektrolyse solcher Lösungen dient, die dabei gasförmige Zersetzungsprodukte liefern[147]). Ein kurzer Patentauszug des D. R. P. 130049 über diesen Gegenstand ist in dieser Zeitschrift IX, 249 enthalten. Eine einfache Spannungsregulierung für Dynamomaschinen in elektrochemischen Laboratorien erörtet S. Maximowitsch[148]). Ein neues Widerstandsgefäss zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten hat M. Cantor angegeben[149]).

Erwähnt sei noch, dass nach Untersuchungen, welche St. Lindeck[150]) ausgeführt hat, kleine Widerstände aus Manganinblech sich im praktischen Gebrauch wenig veränderten; nur solche, die äusseren chemischen Angriffe unterlagen, wiesen grössere Abweichungen von ihrem früheren Widerstand auf.

Metallurgie und Galvanotechnik.

Auf dem Gebiete der Elektrometallurgie wendet sich das Hauptinteresse der Verarbeitung kupfer- und nickelhaltiger Legierungen oder Erze zu. Die bisher unternommenen Versuche, Kupfernickellegierungen elektrolytisch zu scheiden, schildert eingehend T. Ulke[151]). Besonders bespricht er die Verfahren von E. André, Basse und Selve, P. Rickell, Classen, Borchers, Ulke, Frasch, Höpfner und Dr. H. Browne, um sodann das von ihm erfundene Verfahren, welches mit U. S. A. P. 604699 patentiert wurde, des näheren zu erörtern. Dieses Verfahren besteht darin, dass die Kupfernickellegierung als Anode in Kupfersulfatlösung gebracht wird und die dadurch entstehende nickelhaltige Lösung von Zeit zu Zeit fortgenommen wird, um durch Krystallisieren eine Trennung des Kupfers vom Nickel zu erzielen. Bei dem Verfahren von A. Frasch (D. R. P. 131415)[152]) zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen wird die im Anodenraum gebildete Lösung von Salzen verschiedener Metalle durch eine Anzahl von Zersetzungszellen geleitet, wo die Metalle der Reihe nach zur Ausfällung gebracht werden. Eine sehr ausführliche Beschreibung dieses ganzen Verfahrens mit Abbildungen bringt diese Zeitschrift X, 71. T. Ulke berichtet über die Geschichte und den augenblicklichen Stand der elektrolytischen Läuterung des Nickels[153]) und führt die in den verschiedenen Nickelwerken in Ausübung stehenden Verfahren an. Eine andere Abhandlung von T. Ulke[154]) betrifft die Fort-

139) Zts. f. E. IX, 860.
140) Zts. f. E. IX, 923.
141) L'ind. électr. 1903, 263. Diese Zeitschr. IX, 269.
142) Diese Zeitschr. IX, 199.
143) Diese Zeitschr. X, 83.
144) Diese Zeitschr. X, 146.
145) Diese Zeitschr. IX, 200.
146) Diese Zeitschr. X, 19.
147) Diese Zeitschr. IX, 205.
148) Zts. f. E. IX, 406.
149) Zts. f. E. IX, 922.
150) Zts. f. Instrumentenkunde 23, 1.
151) Diese Zeitschr. IX, 187 u. 215.
152) Diese Zeitschr. IX, 272.
153) Elektrochem. Industry 1, 208, diese Zeitschr. X, 104.
154) Eng. and Min. Journ. 75, 408.

schritte der ele .trolytischen Kupferraffination im Jahre 1902. Weiter schildert er[155]) die Raffination von silberhaltigem Blei nach dem Verfahren von Betts. Nach diesem Verfahren wird das silberhaltige Blei als Anode in ein Bad von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei (8%) und Kieselfluorwasserstoffsäure (11%) eingehängt. Das Blei geht an der Anode in Lösung und wird kathodisch wieder in reiner Form niedergeschlagen, während das Silber und andere Metalle ungelöst bleiben. Ueber den von der Electric Lead Reduction Company zu Niagara-Falls ausgeführten Salom'schen Prozess der elektrolytischen Reduktion von Bleiglanz zu Schwammblei berichtet H. Becker[156]). P. G. Salom hat über dieses Verfahren von der Americ. Electrochem. Society[157]) einen Vortrag gehalten. Ueber die Ausführung der elektrolytischen Raffination des Goldes nach dem Wohlwill'schen Verfahren bei der Münze zu Philadelphia berichtet D. K. Tuttle[158]). Einige Ausstellungen über dieses Verfahren weist E. Wohlwill zurück[159]). Eine neue Idee zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus seinen Erzen veröffentlicht S. S. Sadtler[160]). Darnach wi d Zinksulfid durch elektrolytisch hergestellte Lösungen von Alkalihypochloriten unter Abscheiden von Schwefel in Lösung gebracht, die Lösung in den Kathodenraum und darauf in den Anodenraum eines Elektrolyseurs geleitet, in welchem ausser der Abscheidung des Zinks auch die Erneuerung der Hypochloritlösung stattfindet. Bei dem Verfahren L. Mond (D. R. P. 134862, U. S. A. P. 701215 u. 701216)[161]) zum elektrolytischen Niederschlagen von Zink geschieht das Verdichten desselben durch walzenförmige, gegeneinander drückende Kathoden, welche ausser der Drehung noch eine Bewegung in der Richtung der Achse ausführen. F. Isart gewinnt auf elektrolytischem Wege Antimon, indem er Grauspiessglanz mit Natriumsulfid auslaugt und die erhaltene Lösung in die Kathodenabteilungen eines Zersetzungsgefässes schickt, während in der Anodenabteilung sich Natriumhydroxyd befindet. Das Antimon scheidet sich als glänzender Ueberzug ab, an der Anode soll sich wieder Schwefelnatrium bilden, das zu neuer Auslaugung verwendet wird[162]). Nach dem Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen von W. Henneberg und H. Pape (D. R. P. 134244)[163]) werden die Metalle auf sich drehenden Kathoden niedergeschlagen und hierauf durch Eintauchen der Kathode in Quecksilber gelöst. A. Zamboni[164]) stellt Metallpulver und Metallverbindungen dar, indem er die Amalgame der Metalle durch Elektrolyse gewinnt und diese der Destillation in geeigneter Atmosphäre unterwirft. Ein Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer ist als das des Natriums, ist der Società Italiana di Applicazioni Elektriche (D. R. P. 133508)[165]) patentiert werden. Nach diesem geschieht die Gewinnnng von Aluminium in der Weise, dass man geschmolzenes Natriumchlorid elektrolysiert, das dabei entstehende Chlor auf ein glühendes Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle einwirken lässt und aus dem gebildeten Aluminiumchlorid das Aluminium durch das bei der Elektrolyse entstandene Natrium freimacht. Eine Anzahl weiterer elektrometallurgischer Verfahren, besonders die neuen Eisengewinnungsverfahren, sind im Kapitel Pyroelektrochemie besprochen.

Auf galvanotechnischem Gebiete ist wenig neues zu berichten. Die Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung besteht nach dem Verfahren von H. G. Cassin (D. R. P. 133351)[166]) in der Entfettung der Gegenstände durch Benzin oder Terpentin, darauffolgendes Abreiben mit gemahlenem Bimsstein, Abwaschen mit reinem kaltem Wasser und Eintauchen in ein Bad von 1 kg Cyankalium auf 30 Liter Wasser. Nach dem Niederschlage des Metalls muss eine gute Spulung in kaltem Wasser erfolgen. Ein Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder u. dergl. in ihrer ganzen Dicke haben sich C. Danilewsky, St. Tourchaninoff, A. Danilewsky und V. d. Timonoff patentieren lassen. (D. R. P. 131060)[167]). M. Zirner (D. R. P. 131232)[168]) hat ein galvanisches Verfahren angegeben, Silbergegenständen ein holzartiges Aussehen zu verleihen. Einige praktische Erfahrungen über das Vernickeln von Fahrradbestandteilen sind in

[155]) Eng. and Min. Journ. 1902, 475.

[156]) L'Industrie electrochem. 7, 7, 1, diese Zeitschr. X, 82 u. 112.

[157]) Transact. of Ameri. Elektrochem. Soc. Philadelphia 1902, 87.

[158]) Electrochem. Industry 1. 157.

[159]) Zts. f. E. IX, 874.

[160]) Diese Zeitschr. X, 1.

[161]) Diese Zeitschr. X, 195.

[162]) Rev. prat. de l'Electro. XII, 137, diese Zeitschr. X, 37.

[163]) Diese Zeitschr. X, 147.

[164]) Elettricità 22, 4, diese Zeitschr. X. 37.

[165]) Diese Zeitschr. X, 128.

[166]) Diese Zeitschr. X. 106.

[167]) Diese Zeitschr. IX. 272.

Erfindungen und Erfahrungen 30. 111 veröffentlicht, ausserdem ist in der gleichen Zeitschrift 30.518 eine Vernickelungsflüssigkeit, welche aus Nickelsulfat, Ammontartrat und Gerbsäure besteht, angegeben. Zur Kontaktgalvanisierung mit Aluminium hat André Darlay[169]) eine Anzahl von Bädern ausgearbeitet. Zum Verstählen von Kupfergalvanos verwendet H. V. Bertrand (D. R. P. 137325) ein Bad, welches durch Kochen von 1 kg Bromkalium, 5 kg Salmiak und 25 kg Wasser mit 5 kg Eisenfeilspänen hergestellt wird. Ueber die Elektrogalvanisierung, also das Ueberziehen von Eisen mit Zink auf elektrolytischem Wege, verbreitet sich in ausführlicher Weise eine Abhandlung von C. F. Burgers und C. Hambuchen.[170]) Beide Autoren haben auch eine für die Galvanotechnik besonders interessante Untersuchung über die physikalische Natur metallischer, durch Elektrolyse erzeugter Niederschläge veröffentlicht.[171]) H. van Beck[172]) schildert in einer Abhandlung über die Vorteile der Bewegung des galvanischen Bades die beim Durchrühren der Bäder während des Betriebes sich ergebenden Vorteile, welche besonders darin bestehen, dass hohe Stromdichten verwendet werden können, also der Niederschlagsprozess wesentlich beschleunigt und dadurch verbilligt werden kann. H. G. Zimmermann[173]) hat konstatiert, dass die Stromdichte, bei der ein galvanischer Niederschlag Staubform ist, proportional der Rotationsgeschwindigkeit ist. E. Jordis und W. Stramer berichten über Zersetzungen in cyankalischen Silberbädern.[174]) Ueber die Meisterkurse für Galvanotechniker im Gewerbebeförderungsdienst des k. k. Handelsministeriums in Wien macht H. Paweck[175]) interessante Mitteilungen. Er betont, wie wichtig es für den Galvanotechniker ist, sich die nötigen theoretischen und praktischen Kenntnisse in Elektrotechnik, Chemikalienkunde und Elektrolyse zu eigen zu machen, und schildert daraufhin den Lehrplan in diesen Fächern in kurzen Zügen. Weiter beschreibt er die Räume und Einrichtungen für den theoretischen und praktischen Unterricht an der Hand von Plänen und photographischen Aufnahmen.

Alkali-Industrie.

Ueber die in der Technik in Anwendung stehenden Verfahren der elektrolytischen Zerlegung von Chloralkalien zur Herstellung von Alkalihydroxyden, Hypochloriten und Chloraten kommen mehr und mehr Mitteilungen in die Oeffentlichkeit. So verbreitet sich E. Walker[176]) über den Hargreaves- und Bird-Prozess zur elektrolytischen Herstellung von Soda und Bleichpulver, wie er in Middlewich (England) ausgeführt wird, und bringt dazu eine Anzahl von interessanten Abbildungen. J. W. Richards[177]) macht Angaben über den Rhodin-Prozess, welcher von der Canadian Electrochemical Co. Ltd. am St. Mary River ausgeübt wird. Eine vergleichende Zusammenstellung der bei den einzelnen elektrolytischen Alkaliverfahren notwendigen elektromotorischen Kräfte, der erzielten Ausbeute, des Wirkungsgrades und der Kosten giebt J. B. C. Kershaw[178]). Weiterhin nennt er eine grosse Anzahl von Fabriken in welchen auf elektrolytischem Wege Alkali gewonnen wird, und schildert die dort in Anwendung stehenden Verfahren. Ein Verfahren der Darstellung von Alkalihydroxyden und Chlor auf schmelzflüssigem Wege, von welchem schon im vorigen Jahresbericht Mitteilung gemacht wurde, bespricht der Erfinder C. E. Acker in Transactions of the Americ. Electrochem. Soc. 1, 165[179]). Ueber die verschiedenen Apparate von Haas und Oettel für die Darstellung von Bleichlauge berichtet ein Artikel in dieser Zeitschrift X, 187.

Von neueren Verfahren sind folgende zu nennen:

Bei dem Apparat von E. Edser und M. Wildermann (D. R. P. 130118, E. P. 9803 vom Jahre 1902)[180]) zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode ist das Quecksilber in einer Reihe von übereinandergestellten Trögen enthalten, welche die Anode ringförmig umgeben und gleichzeitig den Elektrolysenraum trennen vom Amalgamzersetzungsraum. Nach ihrem Patent (U. S. A. P. 709971)[181]) bewirken sie eine schnellere Zersetzung des Analgams durch Anwendung von Kohlestückchen, welche teilweise elektrolytisch mit Metall überzogen sind. A. Wright

---

[168]) Diese Zeitschr. IX, 272.

[169]) Diese Zeitschr. X. 146.

[170]) El. World and Eng. 1902, 421. Diese Zeitschr. IX. 195.

[171]) Elektrochem. Industry 1, 204. Elektrotech. Industrie 1903, 45, 355. Diese Zeitschr. X. 80 und 144.

[172]) Diese Zeitschr. X. 172.

[173]) Amer. Electr. 15, 229. Diese Zeitschrift X. 105

[174]) Zeitschr. f. E. IX. 572.

[175]) Diese Zeitschr. IX. 230.

[176]) The Eng. and Min. Journ. 74, 816, diese Zeitschr. IX, 269.

[177]) Elektrochem. Industry 1, 85.

[178]) Electrician 50, 219 and 305.

[179]) Diese Zeitschr. X, 18.

[180]) Diese Zeitschr. IX, 249.

[181]) Electrochem. Industry 1902, 98.

(E. P. 26 868 v. J. 1902) verwendet zur Herstellung einer von allen Seiten vom Elektrolyt umspülten Quecksilberelektrode ein Platiniridiumdrahtnetz, welches so kleine Oeffnungen hat, dass das darüberfliessende Quecksilber nicht durchfallen kann. Es sei hier eingeschaltet, dass nach S. W. Walker und Ch. S. Paterson[182]) die Anwesenheit von Eisenverbindungen beim Amalgamverfahren sehr grosse Stromverluste ergiebt, indem sich das Alkalimetall aus dem Amalgam sofort wieder löst. Bei dem Glockenverfahren von W. Bein (D. R. P. 142 245) geschieht das Abziehen des Elektrolyten durch eine grössere Anzahl symmetrisch verteilter Abflussöffnungen, wodurch die Verzerrung der Grenzschicht verhindert wird. Um die Einwirkung des anodisch entwickelten Chlors auf die Kathodenlauge zu verhindern, wodurch immer grosse Stromverluste eintreten, verwenden H. Cuénod und Ch. Fournier (E. P. 12691 vom Jahre 1902) mehrfache Diaphragmen und lassen zwischen denselben alkalische Salzlösungen zirkulieren. Das sich dort in geringem Masse bildende Hypochlorit wird durch Zusatz von Kobaltioxyd sofort wieder zersetzt. Für die Alkalichloridelektrolyse schlägt D. H. Browne[183]) Bottiche aus Cement vor, deren Herstellung er beschreibt. Erwähnt sei noch ein Verfahren von A. Brochet und G. Ranson (D. R. P. 129 324)[184]) zur Gewinnung von Erdalkalihydroxyden, vornehmlich Bariumhydroxyd, welches darin besteht, dass eine wässerige Lösung des Sulfids in mit Diaphragmen ausgestatteten Zellen elektrolysiert wird.

Bei der Herstellung von Hypochloriten setzt die E. A. G. vormals Schuckert & Co. (D. R. P. 141 372) Harz zu, welches infolge Bildung eines Ueberzuges von harzsauren Salzen die Reduktion des Hypochlorits an der Kathode möglichst verhindern soll. Zu einigen thatsächlichen Angaben in diesem Patent machen F. Foerster und E. Müller[185]) einige Bemerkungen. Bei dem Apparat von Schuckert & Co. (D. R. P. 141 724) zur Herstellung von Hypochlorit sind zwischen den elektrolytischen Zellen noch Abteilungen vorhanden, welche mit Heiz- bezw. Kühlvorrichtungen ausgestattet sind.

H. Ruthenburg (U. S. A. P. 739448) macht bei der Herstellung von Bleichlauge aus Natriumchlorid einen Zusatz von Calciumhydroxyd, wodurch die Bleichwirkung des entstehenden Hypochlorits erhöht und der Widerstand der Lösung vermindert werden soll. Nach Angaben von E. Walker[186]) verwendet G. J. Atkins zur Bereitung von Bleichlauge einen 3 m langen Halbcylinder mit Kohleausfütterung als Anode, in welchem sich ein kathodischer, verbleiter Holzcylinder dreht. Um bei ihren Apparaten für die Gewinnung von Bleichlauge das Auftreten von Nebenschlüssen durch die Laugenzirkulation zu verhindern, haben M. Haas und F. Oettel (D. R. P. 130 345)[187]) die Laugendurchflüsse von grosser Länge und kleinem Querschnitt gewählt. R. Threlfall und G. E. Wilson (D. R. P. 143 347) benutzen in ihrem Apparat für Kaliumchlorat eine aus 2 Teilen bestehende Kathode, einer Hauptkathode und einer kleinen Hilfskathode, welch letztere vom Elektrolyten durch ein Diaphragma getrennt ist. Dadurch bildet sich im Hauptgefäss eine grössere Menge unterchloriger Säure, welche die Bildung von Chlorat begünstigt. Die National Electrolytic Co. (D. R. P. 144 109) lässt die Anreicherung des Chlorats bei der Elektrolyse nur bis zu 3 % gehen und erhält dadurch einen kontinuierlichen Prozess, bei welchem der Elektrolyt fortwährend durch die Apparate fliesst und in Kühlgefässen das gebildete Kaliumchlorat auskrystallisiert. Zur Herstellung von Natriumchlorat verwendet P. Lederlin (D. R. P. 136 678) eine sehr konzentrierte Natriumchloridlösung unter Zusatz von Bichromat, welche während der Elektrolyse durch Zusatz von Salzsäure dauernd etwas sauer gehalten wird, um vor allem die Elektroden zu schützen.

182) Transact. Amer. Electrochem. Soc. 3, 185.
183) Electrochem. Industry 1, 273.
184) Diese Zeitschr. IX, 199.
185) Zeitschr. f. E. IX, 583.
186) Eng. and Min. Journ. 74, 680.
187) Diese Zeitschr. IX, 250.

(Schluss folgt.)

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Der Grad von elektrischer Polarität der Körper, wenn diese wirklich nicht bloss in unserer Vorstellung existiert, scheint keine konstante Quantität zu sein, sondern hängt sehr von der Temperatur ab, durch welche er sich vermehrt, und durch deren Modifika-

tionen er Veränderungen erleidet. Man muss wohl unterscheiden zwischen der spezifischen Polarität der Körper und ihrer Polarisations-Kapazität, denn viele von ihnen, die bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nur eine sehr schwache Polarität zu haben scheinen, erlangen bei der Rotglühhitze eine sehr starke, wie z. B. die Kohle. Andere dagegen haben eine sehr schwache Polarisation, welche ihren höchsten Grad bei niedrigeren Temperaturen erreicht, und einige verlieren sie selbst gänzlich bei höheren Wärmegraden, wie z. B. das Gold. Hierdurch begreifen wir es, wie es kommt, dass der Phosphor sich bei niedrigen Temperaturen oxydiert, während dabei die Kohle und der Schwefel keine Veränderung erleiden. Auch sehen wir dadurch ein, warum Körper, welche bei erhöhten Temperaturen Verbindungen bilden, die mit der grössten Kraft zusammenhalten, bei geringeren Hitzgraden gar keine Wirkung auf einander äussern, weil nämlich die zu ihrer Verbindung nötige Intensität von Polarisation nur bei höheren Temperaturen erregt wird. Wir können dadurch deutlich die Ursache einsehen, durch welche die Verwandtschaften der meisten Körper nur erst bei hohen Temperaturen wirksam zu werden anfangen. Ist die elektrochemische Neutralisation einmal vor sich gegangen, so kann sie nur durch elektrische Kräfte wieder aufgehoben werden, welche den Teilen ihre erste Polarität wiedergeben, auf dieselbe Weise, wie die Entladung der elektrischen Säule. Woher es komme, dass die Temperatur die elektrische Polarität erhöht, wissen wir nicht; aber es ist diese Erscheinung so oft beobachtet worden, als wir mit unseren Instrumenten eine polare Elektrizität haben entdecken und messen können, und dieser positive Beweis ist der Leitfaden für unsere Vermutungen hinsichtlich der Polarität der Atome.

»Corpora non agunt nisi soluta,« ist ein alter chemischer Spruch, welchen man so erklärte, dass die flüssigen Körper mit einer grösseren Oberfläche auf einander wirken. Dies ist richtig; aber die Oberfläche kann auch durch Pulvern vergrössert werden, ohne dass dadurch eine verhältnismässige Wirkung entsteht. Damit eine Verbindung zwischen polarisierten Partikeln vor sich gehe, müssen wenigstens die des einen Körpers beweglich sein und mit einer gewissen Leichtigkeit den anderen ihre entgegengesetzten Pole zuwenden können. Diese Beweglichkeit findet nun hauptsächlich in den Flüssigkeiten statt. Zwischen zwei festen Körpern geht auch keine Verbindung vor sich, oder wenigstens nur höchst selten; sie wird viel leichter bewirkt, wenn sich der eine derselben im flüssigen Zustande befindet, und noch viel leichter, wenn sie beide flüssig sind.

Da jedes polarisierte Atom einen der Intensität seiner Polarisation proportionalen Wirkungskreis haben muss, so folgt daraus, dass nur innerhalb dieser Sphäre die Vereinigung stattfinden kann, und dass, wenn die polarisierten Partikeln durch zu grosse Abstände von einander getrennt sind, sich ihre gegenseitige Wirkung verhältnismässig vermindert. Daher verbinden sich die flüssigen Körper leicht und fast bei allen Temperaturen. Die gasförmigen dagegen bedürfen meistens der Beihilfe der Wärme, und wenn sie verdünnt und folglich ihre Teilchen weiter von einander entfernt sind, so verlieren sie auch ihre gegenseitige elektrochemische Wirkung. So bedarf z. B. ein sehr verdünntes Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zur Entzündung und zum Fortbrennen eine viel höhere Temperatur, als wenn es dem atmosphärischen Drucke ausgesetzt ist, weil der Abstand zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen ihren gewöhnlichen Wirkungskreis übersteigt.

Die elektrochemischen Eigenschaften der oxydierten Körper hängen fast immer ausschliesslich von der Unipolarität ihres elektropositiven Elementes, d. h. von ihrem Radikal ab; das Oxyd ist gewöhnlich elektronegativ in Beziehung auf andere Oxyde, wenn sein Radikal in Beziehung auf ihre Radikale negativ ist, und ebenso umgekehrt. Schwefelsäure z. B. ist gegen alle metallische Oxyde elektronegativ, weil der Schwefel gegen alle Metalle negativ ist. Die Oxyde von Kalium und Zink dagegen sind gegen alle oxydierte Körper elektropositiv, gegen deren Radikale Kalium und Zink positiv sind. Diese Thatsache, deren Ursache wir nicht erklären können, berichtigt eine unrichtige Idee über das sauermachende Prinzip, für welches man nach der antiphlogistischen Theorie den Sauerstoff hielt. Wir finden jetzt, dass es in dem Radikale der Säuren liegt, und dass der Sauerstoff darin eine so indifferente Rolle spielt, dass er ebenso gut in die Zusammensetzung der stärksten Salzbasen oder der elektropositiven Oxyde, als wie in die der stärksten Säuren oder der elektronegativen Oxyde eingeht. Bisweilen ist es indessen der Fall, dass ein positives Oxyd durch eine höhere Oxydation weniger elektropositive Eigenschaften erlangt, die es den elektronegativen näher bringen, wie z. B. das Zinnoxyd, die Mangansäure; aber bei den stärksten Basen, wie bei dem Kali und Natron, kann wohl ein hinzukommender Anteil Sauerstoff

die positive Reaktion zerstören, ohne aber doch eine negative hervorzubringen; und so entstehen die Superoxyde starker Salzbasen.

Wenn die nun angeführten Vermutungen eine richtige Idee von der Beziehung der Körper mit der Elektrizität darstellen, so folgt daraus, dass das, was wir chemische Verwandtschaft nennen, mit allen ihren Abänderungen nichts anderes ist, als die Wirkung der elektrischen Polarität der Partikeln, und dass die Elektrizität die erste Ursache aller chemischen Thätigkeit ist, dass sie die Quelle des Lichtes und der Wärme ist, die vielleicht nur Modifikationen davon sind, durch welche der Raum mit strahlendem Licht und mit Wärmestoff erfüllt wird, und dass sie sich durch verschiedene noch unbekannte Ursachen bald als Wärme, bald als verteilte Elektrizität offenbart, dass sie aber im letzteren Falle mit Hervorbringung von Licht und Wärme verschwindet.

Die Elektrizität, deren Natur uns noch unbekannt ist, und die mit keinem anderen innerhalb unserer Erfahrung liegenden Körper Analogie hat (wenn man das magnetische Fluidum ausnimmt, das zur Elektrizität in demselben Verhältnisse wie Licht und Wärme zu stehen scheint, indem die Elektrizität zu gleicher Zeit mit diesen magnetische Polarität hervorbringt), scheint also die erste Thätigkeits-Ursache in der ganzen uns umgebenden Natur zu sein. Ich übergehe mit Stillschweigen alle Hypothesen, zu welchen sie Veranlassung gegeben hat; sie könnten nur Vergleichungen mit anderen besser gekannten Körpern zum Grunde haben, mit denen sie übrigens keine Aehnlichkeit hat. Man nahm an, die Elektrizität sei eine vibrierende Bewegung in den Körpern, analog derjenigen, welche den Schall hervorbringt; man sagte, sie sei die den Körpern einwohnende primitive Kraft etc., aber keine von diesen Hypothesen hat über ihre Natur ein helleres Licht verbreitet, und alle haben mangelhafte Seiten gehabt. Man konnte einsehen, dass dies nicht die wahre Art sei, sich von diesem so merkwürdigen Agens eine Vorstellung zu machen.

Jede chemische Wirkung ist also ihrem Grunde nach ein elektrisches Phänomen, das auf der elektrischen Polarität der Partikeln beruht. Alles, was Wirkung der sogenannten Wahlverwandtschaft zu sein scheint, wird nur durch eine in gewissen Körpern stärker als in anderen vorhandene elektrische Polarität bewirkt. Wird z. B. die Verbindung AB durch den Körper C zersetzt, der zu A eine grössere Verwandtschaft hat als B, so muss C eine grössere Intensität von elektrischer Polarität als B haben; hierdurch entsteht vollkommenere Neutralisation zwischen A und C als zwischen A und B, welche von einer so grossen Temperatur-Erhöhung begleitet sein kann, dass Feuer erscheint. B erscheint dann wieder mit seiner ursprünglichen Polarität, die es durch die Vereinigung von A mit C erlangt. Wenn im Gegenteil von diesen drei Körpern A die schwächste Polarisation hat, so wird B durch C ebenfalls ausgetrieben werden, aber ohne bemerkbare Temperatur-Erhöhung, und nur allein durch das grössere Neutralisierungs-Bestreben von C, welches stärker polarisiert ist. Wenn sich zwei Körper, AB und CD, gegenseitig so zersetzen, dass sich daraus zwei andere Körper, AD und CB, bilden, so wird die elektrische Polarisation auf gleiche Weise in den letzteren Verbindungen besser neutralisiert sein, als in den ersteren. Ich werde weiter unten von den mitwirkenden Nebenursachen sprechen, wodurch die Wirkung nicht allein von dem Grade der Polarisation der Körper abhängt.

Ein Körper, der sich bald als elektropositiver, bald als elektronegativer mit anderen zu verbinden vermag, kann aus der ersteren Verbindung nur durch positivere Körper, und aus der zweiten nur durch negativere ausgetrieben werden; so kann der Schwefel aus der Schwefelsäure, worin er elektropositiv ist, durch noch positivere ausgetrieben werden; aber aus dem Schwefelblei, worin er elektronegativ ist, kann er nur durch Körper, die in Beziehung auf das Blei negativ und noch negativer als der Schwefel sind, ausgetrieben werden.

Bekanntlich haben einige unorganische, zusammengesetzte Körper die Eigenschaft, bei einer hohen Temperatur sich mit einer starken Detonation zu zersetzen, wie z. B. das Knallsilber und Knallgold. Diese Verbindungen sind immer durch eine schwache, bei wenig erhöhten Temperaturen wirksame elektrische Polarität gebildet und sind aus Elementen zusammengesetzt, wovon wenigstens zwei eine grosse Kapazität für elektrische Polarität haben. Werden sie erhitzt, so nehmen sie diese grössere Polarität an, die elektrischen Pole der Partikeln nehmen gegenseitig eine andere Stellung an, es geht eine stärkere Neutralisation vor sich, es entsteht Feuer, und die Körper zersetzen sich in einem Augenblick mit Detonation.

Der Zustand von elektrochemischer Indifferenz, in welchen mehrere zusammengesetzte Körper durch die früher erwähnte Feuer-Erscheinung versetzt werden, die sich in ihnen, bis zu einem gewissen Grade erhitzt zeigt, scheint eine neue vor sich gehende

elektrochemische Neutralisation anzuzeigen, und das Aufhören des Vereinigungs-Bestrebens giebt eine Zerstörung der elektrochemischen Polarisation zu erkennen, die gewöhnlich in dem zusammengesetzten Atom zurückbleibt. Es ist daher einleuchtend, dass dieses Phänomen in einer mehr oder weniger starken Neutralisation der elektrischen Verteilung besteht, welche das Atom polarisch machte. Wenn A und B z. B. zwei Atome vorstellen, welche sich mit den entgegengesetzten Polen berühren, so bestand ihre chemische Verbindung in der Neutralisation der Elektrizitäten dieser Pole; aber das zusammengesetzte Atom ist auch noch polarisch durch die Elektrizitäten in den beiden anderen Polen. Wenn nun auch diese Polarisation plötzlich zerstört wird, so muss dadurch dieselbe Feuer-Erscheinung wie durch jede andere elektrische Neutralisation entstehen. Diese Zerstörung der spezifischen Polarisation eines zusammengesetzten Körpers findet nur in den schwach polarisierten Körpern statt und nicht in den sehr elektronegativen oder sehr elektropositiven.

Die nun erwähnten elektrischen Erscheinungen gelten hauptsächlich für die unorganische Natur; in der organischen Natur finden wir andere Verhältnisse.

Wenn die elektrochemischen Ansichten richtig sind, so folgt daraus, dass jede chemische Verbindung einzig und allein von zwei entgegengesetzten Kräften der positiven und der negativen Elektrizität abhängt, und dass also jede Verbindung aus zwei durch die Wirkung ihrer elektrochemischen Reaktion vereinigten Teilen zusammengesetzt sein muss, da es keine dritte Kraft giebt. Hieraus folgt, dass jeder zusammengesetzte Körper, welche auch die Anzahl seiner Bestandteile sein mag, in zwei Teile geteilt werden kann, wovon der eine positiv und der andere negativ elektrisch ist. So z. B. ist das schwefelsaure Natron nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium zusammengesetzt, sondern aus Schwefelsäure und aus Natron, die wiederum jedes für sich in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil geteilt werden können. Ebenso kann auch der Alaun nicht als unmittelbar aus seinen einfachen Bestandteilen zusammengesetzt betrachtet werden, sondern er ist zu betrachten als das Produkt der Reaktion der schwefelsauren Thonerde als negatives Element, auf das schwefelsaure Kali als positives Element, und so rechtfertigt auch die elektrochemische Ansicht das, was ich über die zusammengesetzten Atome der ersten, zweiten, dritten etc. Ordnung gesagt habe.

Es giebt noch eine Verbindung, die ihrer Natur nach von den bisher erwähnten ganz verschieden ist, die nämlich, wenn ein fester Körper, in Berührung mit einer Flüssigkeit, schmilzt, eine Portion Wärmestoff bindet und sich mit dem flüssigen Körper vermischt, oder was wir auflösen nennen. Diese Erscheinung ist nicht mit einer elektrischen und chemischen Neutralisation verknüpft; der Körper behält seine elektrochemische Reaktion ohne Verminderung und übt sie wegen der Beweglichkeit seiner Partikeln viel lebhafter aus, als wenn er sich im festen Zustande befindet. Auch wird kein Wärmestoff entbunden, sondern im Gegenteil absorbiert, und die Erfahrung lässt uns glauben, dass sich diese Absorption im Verhältnisse mit dem Abstande, welcher die Partikeln des fest gewesenen Körpers von einander trennt, vermehrt. Wenn man daher Wasser auf ein Salz giesst, welches sich nicht chemisch mit Wasser verbinden kann, oder welches schon diejenige Menge, womit es sich verbinden kann, enthält, so sinkt die Temperatur während der Auflösung des Salzes und der Verbreitung seiner Atome im Wasser; kann aber das Salz chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, so wird zuerst durch die Verbindung des Salzes mit Wasser Wärme frei, und dann sinkt die Temperatur, wenn das Salz chemisch gebundenes Wasser enthält und sich aufzulösen anfängt. Uebrigens kann ein Körper chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, ohne deswegen im Wasser auflöslich zu sein, und umgekehrt: er kann auflöslich sein, ohne die Fähigkeit zu haben, sich chemisch mit Wasser zu verbinden. Alle diese Umstände zeigen also, dass die innere Wirkung einer Auflösung durchaus von der einer chemischen Verbindung verschieden sei, und dass sie nicht als verschiedene Grade derselben Erscheinung betrachtet werden können. Was anzeigt, dass die Auflösung von einer spezifischen Verwandtschaft zwischen dem auflösenden und dem auflöslichen Körper abhängt, ist, dass erstens nicht alle Körper in den Flüssigkeiten gleich auflöslich sind, und dass es viele absolut unauflösliche giebt, und zweitens, dass die Kohäsion ein Hindernis ist, das bei dem aufzulösenden Körper überwunden werden muss. Es ist nicht wahrscheinlich, dass sich hierbei die Natur anderer als der gewöhnlichen Grundkräfte bediene, obgleich es auf der anderen Seite unmöglich ist, sich eine Vorstellung von der Modifikation dieser Kräfte zu machen, die eine von der gewöhnlichen chemischen Verbindung so verschiedene Erscheinung hervorbringt.

Als einen Beweis der gegenseitigen Durchdringung der Körper bei der Verbindung hat man die selbst unter dem besten Mikroskop vollkommen homogen erscheinende Zusammensetzung einer Auflösung und den Umstand angesehen, dass z. B. ein Gran Kochsalz, in einem Quart Wasser aufgelöst, jedem Tropfen dieser Auflösung die Eigenschaft erteilt, durch das salpetersaure Silberoxyd getrübt zu werden. Man darf aber nicht erwarten, dass es in einem flüssigen Gemische leichter sei, die Atome des aufgelösten Körpers von denen des auflösenden zu unterscheiden, als mit dem Mikroskope die Atome des letzteren zu unterscheiden; dies können wir nicht, obgleich die Ausdehnbarkeit durch die Wärme, die Durchdringbarkeit der Flüssigkeiten durch Gase und andere Erscheinungen uns sagen, dass die Atome kleine Zwischenräume zwischen sich lassen müssen.

Man hat in neueren Zeiten beobachtet, dass die porösen Körper Luft absorbieren, die sie mehr oder weniger in ihre Zwischenräume mit Wärme-Entwicklung komprimieren, sodass in ihren Poren die Luft kondensierter ist, als bei dem gewöhnlichen Drucke in der Luft. Hierbei wirken die porösen Körper ebenfalls mit einer spezifischen Verwandtschaft, und die Gase der verschiedenen Körper werden nicht in proportionalen Quantitäten davon absorbiert. Ferner hat man gefunden, dass Wasser und Flüssigkeiten sich zu den Gasen, womit sie sich nicht chemisch verbinden, auf dieselbe Art wie die porösen Körper verhalten, woraus man schliessen kann, dass die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten und die durch poröse feste Körper gleichartige Vorgänge sind. Zudem hat man gefunden, dass, sowie ein Gas aus Wasser durch ein anderes Gas, welches dazukommt, teilweise ausgetrieben werden kann, auch ein Gas durch einen festen sich im Wasser auflösenden Körper ausgetrieben wird. Eine Flüssigkeit, welche einen festen Körper aufgelöst enthält, absorbiert um so weniger Gas, je grösser die Menge des aufgelösten festen Körpers ist, welcher einen Teil der Zwischenräume einzunehmen scheint, die das Gas eingenommen haben würde. Es fehlt uns also nicht an Gründen, um anzunehmen, dass die Auflösung der festen Körper in einer Flüssigkeit, die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten und ihre Absorption durch feste poröse Körper im allgemeinen zu derselben Klasse von Erscheinungen gehören.

Auf jeden Fall mussen wir uns nach der Corpusculartheorie vorstellen, dass die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit darin bestehe, dass, nachdem die Kohäsion des festen Körpers durch eine unbekannte Modifikation der Affinität zerstört worden ist, die Atome dieses Körpers sich verteilen und sich zwischen die der Flüssigkeit legen, und nicht allein ihre Zwischenräume ausfüllen, sondern sie auch erweitern, wodurch der Umfang der Flüssigkeit vergrössert wird. Man muss sich vorstellen, dass in einer gleichförmig gemischten Flüssigkeit ein jedes Atom vom aufgelösten Körper von einer gleichen Anzahl von Atomen des Auflösungsmittels umgeben sei; und wenn mehrere Substanzen zusammen aufgelöst sind, so müssen sie die Zwischenräume zwischen den Atomen des Auflösungsmittels unter sich teilen, sodass bei einer gleichförmigen Mischung der Flüssigkeit eine solche Symmetrie in der Lage der Atome entsteht, dass alle Atome der einzelnen Körper sich in Beziehung zu den Atomen der anderen Körper in einer gleichförmigen Lage befinden. Man kann daher sagen, dass die Auflösung durch die Symmetrie in der Stellung der Atome, sowie die Verbindung durch die bestimmten Proportionen charakterisiert ist. Hierdurch entsteht auch eine Ausdehnung der Wirkungen der chemischen Affinität über die Grenzen weg, welche man bei Untersuchung der festen oder gasförmigen Körper findet. Um dies zu erläutern, wollen wir annehmen, es seien 1000 Atome eines Körpers, z. B. Kupferchlorid, in einer Flüssigkeit aufgelöst und man giesse dann unter guter Vermischung 1000 Atome Schwefelsäure hinzu, so wird sich neben jedes Atom des ersteren Körpers ein Atom des letzteren stellen. Da aber die Schwefelsäure zum Kupferoxyd eine grössere Verwandtschaft hat, als das Chlor zum Kupfer, so wird das Chlor der Schwefelsäure weichen, und es werden folglich dadurch 1000 Atome schwefelsaures Kupferoxyd und 1000 Atome Chlorwasserstoffsäure entstehen; diese letztere bleibt indessen bei dem neugebildeten Atome. Ihre Affinität, das heisst ihre elektrochemische Polarität, wenn auch durch eine stärkere Polarität überwunden, ist doch nicht vernichtet; sie fährt daher fort, wirksam zu sein, und vermindert die Wirkung der mächtigeren Schwefelsäure, die nur durch ihren Ueberschuss wirken kann, oder mit anderen Worten, sie stösst durch ihre elektronegative Polarität einen Teil der ebenfalls polarisierten Schwefelsäure ab, bis sich zwischen den beiden Verwandtschaften ein Gleichgewicht herstellt. Dann bleibt ein Teil des Chlors, mit einer gewissen Anzahl von Kupfer-Atomen verbunden, in der Auflösung,

während sich die Schwefelsäure mit den anderen oxydierten verbindet. Die Quantität der durch die Schwefelsäure bewirkten Zersetzung steht in einem zusammengesetzten Verhältnisse des Unterschiedes zwischen den Verwandtschaftsgraden der beiden entgegenwirkenden Säuren (d. h. ihrer verschiedenen Intensität von elektrochemischer Polarisation) und der Anzahl ihrer gegenwärtigen Atome; denn wenn man in dem angeführten Beispiel Atome von Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so werden sie eine gewisse Anzahl von Kupferoxyd-Atomen zersetzen und eine entsprechende Anzahl von Schwefelsäure-Atomen austreiben, die kleiner sein wird, als die Anzahl von Atomen der hinzugefügten Chlorwasserstoffsäure. Es werden sich also freie Atome der beiden Säuren um die verbunden bleibenden lagern und werden durch ihre entgegengesetzten und sich das Gleichgewicht haltenden Kräfte ihre gegenseitige Verbindung mit dem Kupferoxyd verhindern. Es ist einleuchtend, dass bei Herstellung des Gleichgewichtes die schwächere Affinität der Chlorwasserstoffsäure, die sich aber durch eine grössere Anzahl ihrer zwischen die Masse gelegten Atome äussert, der stärkeren Affinität der Schwefelsäure gleich ist, die durch eine geringere Anzahl von Atomen ausgeübt ist.

Stellen wir uns nun vor, die eine dieser entgegenwirkenden Säuren sei unauflöslich und gehe folglich in dem Masse, als sie frei werde, je nach ihrer Natur in den festen oder gasförmigen Zustand über, so werden ihre freien Atome, statt durch ihre Gegenwart wirksam zu sein und sich um die Verbindung zu lagern, sich davon entfernen und zuletzt durch die anderen ganz ausgetrieben sein, deren freie Atome die Verbindung umgeben, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind. So kann also durch eine leicht begreifliche mechanische Wirkung die schwächere Säure die stärkere austreiben, wenn erstere in hinreichender Menge vorhanden ist und letztere sich nicht in der Auflösung erhalten kann. Ist dagegen die neue Verbindung mit einer der Säuren unauflöslich, so scheidet sie sich aus der Flüssigkeit ab in dem Grade, als sie sich bildet. Der Teil der Base, welcher in der Auflösung bleibt, ist also nicht zwischen die Säuren verteilt, und die Flüssigkeit bleibt in dieser Hinsicht in demselben Zustande, worin sie war, als man die fällende Säure zuzusetzen anfing, mit dem Unterschiede indessen, dass die Kräfte, welche mit der Wirkung dieser Säure im Gleichgewichte stehen, in dem Masse zunehmen, als man mehr von der Säure zusetzt, und dass man daher immer mehr zusetzen muss, um dieselbe Quantität von der Verbindung niederzuschlagen. Auch kann auf diese Weise eine Säure eine stärkere austreiben, wie sich z. B. die Weinsäure oder Zitronensäure der Kalkerde in einer Auflösung von salpetersaurer Kalkerde bemächtigt, indem sie einen Niederschlag von weinsaurer oder zitronensaurer Kalkerde bildet.

Man sieht leicht ein, dass diese Erscheinungen gerade dieselben sind, deren Existenz von Berthollet mit so vielem Scharfsinne erwiesen und untersucht wurde, und woraus dieser berühmte Chemiker folgerte, die Körper könnten sich innerhalb gewisser Grenzen in unendlich vielen Proportionen mit einander verbinden, und es fänden nur dann bestimmte Verhältnisse statt, wenn infolge der Kohäsions- oder Expansions-Kraft die Körper in festem Zustande abgeschieden oder im Gaszustande entwickelt werden. Ungeachtet die Resultate von Berthollet's Versuchen anfangs der allgemeinen Annahme des Systems von den chemischen Proportionen so entgegengesetzt schienen, so finden wir sie jetzt als notwendige Folgen aus den Ansichten der Corpusculartheorie hervorgehen, und wir müssen mit Dank die Arbeiten eines Gelehrten anerkennen, der, wenn er auch den Gegenstand unter einem anderen Gesichtspunkte betrachtete, uns doch den Weg nach einer Richtung gebahnt hat, nach welcher die Spekulationen über die chemischen Proportionen sonst nur sehr spät sich gewendet hätten. Wir sehen nun, dass die gleichartige Verteilung der Atome der aufgelösten Körper zwischen denen des Auflösungsmittels Erscheinungen hervorbringen, die, wenn sich die wirksamen Körper und ihre Produkte in ihrer Auflösung erhalten, vollkommen dieselben sein müssen, als wenn Verbindungen in allen Verhältnissen möglich wären. Man sieht also, dass Berthollet's scharfsinnige Untersuchungen in seiner Statique chimique weder der Theorie von den bestimmten Proportionen noch den Ansichten von der Corpusculartheorie entgegen sind. Berthollet erstreckte selbst auf die festen Körper die Anwendung der Resultate seiner Beobachtungen über die Flüssigkeiten; diese Ausdehnung, insofern sie den Einfluss der chemischen Masse (d. h. die Summe des Affinitätsgrades aus der vorhandenen Quantität des wirksamen Körpers) auf einen festen Körper betrifft, welcher sich in einer Flüssigkeit befindet, ist richtig, wenn der feste Körper, ungeachtet seiner Unauflöslichkeit, noch nicht gänzlich ausserhalb dem Wirkungskreise der Flüssigkeit ist; aber die Anwendung, die man nachher davon auf die trockenen und

festen Körper machte, indem man z. B. annahm, dass sich die Metalle zwischen dem Maximum und Minimum in unendlich vielen Graden oxydieren könnten, ist durch die Erfahrung widerlegt worden, welche zeigt, dass, wenn ein der Wirkung des Sauerstoffs ausgesetztes Oxyd sich nicht vollkommen in ein anderes Oxyd hat verwandeln können, das neugebildete Oxyd sich mit einem Teile des nicht veränderten Oxydes gemengt oder bisweilen auch chemisch verbunden findet, sodass es oft nicht schwer ist, mit dem Mikroskope zu entdecken, dass sie nur mit einander gemengt sind.

REFERATE.

Ueber alkalische Akkumulatoren. O. Schmidt. (Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft, Zürich 1904. 42. 180.)

Nach Ansicht des Verf., die sich auf theoretische Erwägungen stützt, ist der Alkaliakkumulator sowohl in Bezug auf Kapazität, wie auf Lebensdauer dem Bleiakkumulator überlegen. Es muss jedoch auch beim Alkaliakkumulator für genügende Porosität der Platten gesorgt werden, da bei ihm der Elektrolyt ebenfalls weitgehenden Konzentrationsänderungen unterworfen ist. Ueber die Metalle, die zur Herstellung des Alkaliakkumulators dienen können und deren Oxyde stets in Alkali unlöslich sein müssen, stellt Verf. eine Tabelle auf, aus der hervorgeht, wie viel Gramm Metall theoretisch pro Ampèrestunde nötig sind und wie sich die Kosten hierfür stellen. Unter den Mitteln zur Herstelluug der Platten gibt Verfasser denjenigen, die Edison anwendet, den Vorzug vor den von Jungner gebrauchten. Weitere Nachteile des Alkaliakkumulators sind nach dem Verf. die Schwierigkeit, die schlecht leitenden Oxyde mit dem Träger in guten Kontakt zu bringen, wobei man sich des Graphites bedienen muss; die Superoxyde von Nickel und Silber bilden einen ausserordentlich feinen Schlamm, der langsam durch die Perforationen beim Gasen mitgerissen wird; die aktive Masse dehnt sich beim Laden aus, ähnlich wie dies beim Bleiakkumulator der Fall ist, und die Volumänderungen bewirken mit der Zeit einen Verlust an Material; das Wiederaufladen bietet auf der negativen Seite, besonders wenn man es mit Eisen zu tun hat, Schwierigkeiten, da dasselbe leicht in den passiven Zustand übergeht.

Die Ausnutzung ist bei Eisen und Kadmium etwa 20 bis 40%, beim Silber erreicht sie fast 100%. Der innere Widerstand einer alkalischen Zelle ist meistens kleiner, als der einer gleich grossen Bleizelle. Edison garantiert für seinen Akkumulator 25 W. S. per kg Zellengewicht; ein einigermassen haltbarer Bleiakkumulator gibt etwa 12, der sanft entschlafene Kupfer-Zink-Akkumulator etwa 18 W. S. per kg.

Sehr zum Vorteil der Alkaliakkumulatoren spricht der Umstand, dass ihre Kapazität von der Belastung unabhängig ist. Als Kraftaufspeicherungsmittel stellt er ihnen ein günstiges Prognostikon. N.—

Elektrothermische Stahlgewinnung. Gin. (L'Eclairage électrique 1904. 2. 17.)

Bereits auf dem internationalen Kongresse für angewandte Chemie in Berlin im Juni 1903 machte gelegentlich des Goldschmidt'schen Vortrages Herr Gin etwas geheimnisvoll klingende Mitteilungen über sein Verfahren zur Gewinnung von Stahl, das er auszuführen im Begriffe stehe. Jetzt endlich ist er damit an die Oeffentlichkeit getreten, und es zeigt sich, dass der Prozess ein rein thermischer ohne Elektroden ist. Es wäre sehr interessant, eine Preisberechnung pro Tonne wirklich erzeugten Stahles zu sehen, wie sich solcher in der Praxis stellt, denn bei dem teuren Preise für Elektrizität in Deutschland ist und bleibt der Preis immer der springende Punkt, denn Stahl selbst herzustellen, ist nicht allzuschwer. Gin ordnet einen Kanal von grosser Länge und geringem Querschnitt an, welcher mit geschmolzenem Gusseisen gefüllt wird und dessen Enden durch Stahlblöcke gebildet werden, welche von innen durch einen Wasserstrahl gekühlt werden. Der Strom muss so hoch gehalten werden, dass die Masse einerseits im Schmelzfluss erhalten bleibt, anderseits die Reaktionen eingeleitet und durchgeführt werden. Die Endblöcke besitzen einen so grossen Querschnitt, dass dort die Temperatur nicht übermässig werden kann. In der Ausführungsform bildet der Ofen einen kleinen Wagen, welcher eine Sohle aus feuerbeständigem Material trägt, in welche in vielen Windungen der Kanal eingelassen ist, um die nötige Länge zu erreichen. Im Betrieb wird der Wagen in ein ausgemauertes Gewölbe geschoben, um die Ausstrahlung zu beschränken. Der Verfasser bespricht eingehend die Anwendungsfähigkeit des Ofens. Aus rohem Guss kann Stahl durch den Ore-Prozess, d. h. durch Zusatz von Mineralien oder durch den Scrap-Prozess, d. h. durch Zusatz von Eisenabfällen gewonnen werden. Gin denkt sich den Verlauf seines Prozesses in der Praxis in folgender Weise: Das Roheisen wird mit Zuschlag versehen, um die Beimengungen zu oxydieren und eine basische Schlacke zu erzeugen. Wenn die Reinigung vollzogen ist, werden die Eisenabfälle zugesetzt und endlich zur Reduktion des aufgelösten Oxydes Ferromangan beigefügt. — n.

Einwirkung der Ionen auf das Lösungsmittel bei der Elektrolyse. Von C. Lobry de Bruyn. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 22, 430 u. Chem. Ztg. Rep.)

Um die Frage aufzuklären, ob die Ionen bei der Elekrolyse Molekeln des Lösungsmittels mit sich fortzuführen vermögen, wurde eine Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol von verschiedener Konzentration bei 70 V. Spannung 3—4 Std. lang der Elektrolyse unterworfen und hierauf ausser dem abgeschiedenen Silber der Methylalkohol an der Anode und Kathode durch Destillation bestimmt. Da der Methylalkoholgehalt der Lösung an beiden Polen auch nach der Elektrolyse vollständig gleich ist und auch mit der ursprünglich verwendeten Menge übereinstimmt, so kann von einer Mitnahme des Lösungsmittels durch eines der Ionen keine Rede sein; denn der einzig mögliche Fall, dass das Kation und das Anion bei ihrer Wanderung in einer Mischung von 2 Flüssigkeiten dieselbe Zahl von Molekeln der einen oder auch der beiden Flüssigkeiten zusammen mit sich fortführen, ist ganz unwahrscheinlich. —n.

Ein neues Trockenelement. (English Mechanic n. d. Mech. 1904. 8. 2.)

Um das neue Element nicht zu schwer zu machen, benutzte man die äussere Hülle als negative Elektrode und stellte sie deshalb aus Zinkblech her. Der Zinkbecher kann rund oder viereckig sein; im Folgenden ist angenommen, dass die Seiten 6,5 cm breit und 15 cm hoch sind.

Man rührt in 1/4 l Wasser 250 g Salmiak und 500 g Gips zu einer klebrigen Masse zusammen, giesst hierauf noch 50 g Glycerin hinzu und rührt das Gemisch gut durcheinander. Mit dieser Masse verkleide man den Zinkbecher mit einer Schicht von 10 mm. Dies geschieht am besten folgendermassen: Man nimmt einen viereckigen Holzklotz von 4,5 cm Breite und beliebiger Länge und bestreicht ihn mit Oel oder Fett, um das Ankleben der Masse zu verhindern. Dann giesst man in den Zinkbecher von der zusammengerührten Masse soviel, dass die Schicht am Boden ca. 10 mm beträgt, stellt alsdann den Holzklotz in den Zinkbecher und richtet denselben so aus, dass er 10 mm von den Seiten absteht. Hierauf giest man die Masse in die dadurch erhaltene Oeffnung und lässt, bevor man den Holzklotz herauszieht, die Gipsmasse erhärten. Dann zieht man den Holzklotz heraus und man hat nun eine glatte Auskleidung erhalten.

Als positive Elektrode nimmt man eine Kohlenplatte, welche an ihrem oberen Ende eine Klemmschraube trägt. Diese Kohlenplatte stellt man in den ausgeschmierten Zinkbecher so hinein, dass man zuvor erst eine Glasscheibe hineinlegt, um dieselbe zu isolieren. Den freien Raum um die Kohlenplatte giesst man mit der folgenden Füllmasse aus: Man zerstampfe 500 g Gasretortenkohle, 250 g Braunstein, 250 g pulverisiertes Ammonium und füge hierzu 30 g Glycerin, 45 g Zinkchlorid und 15 g Wasser.

Um eine gleichmässige Masse zu bekommen, zerreibe man das Zinkchlorid und setze nach und nach die oben erwähnten Bestandteile hinzu. Wenn man die Teile gut durcheinander gerührt hat, drückt man die erhaltene Masse behutsam zwischen Auskleidung und Kohlenelektrode hinein, jedoch nur soweit, dass man noch das Ganze oben mit einer Pechschicht versehen kann. Um den Zinkbecher zu isolieren, setzt man denselben in eine Packpapierhülse. —n.

Der Laeroix-Akkumulator. — Léonce Fabre. (Elektrot. Neuigkeits-Anzeiger 1904. 2. 15.)

Der Draht des äusserst feinen Geflechtes, aus welchem die Platten hergestellt sind, besteht aus einer besonderen Legierung, »Pontinium« genannt, die praktisch nicht abnutzbar ist und die auf 1000 Teile Blei 15 Teile Zinn und 1 Teil Natrium enthält. Infolge des ungemein zarten, aber dennoch widerstandsfähigen, viele Vertiefungen bildenden Gewebes der Platte haftet die aktive Masse mit grosser Festigkeit an derselben, sodass ein Herausfallen von Masse ausgeschlossen erscheint. Der Akkumulator wird in folgenden Abmessungen hergestellt:

Kapazität Ampère-stunden	Abmessungen mm			Lade-strom Ampère	Gesamt-gewicht kg
	lang	breit	hoch		
6	35	45	130	1	0,65
12	55	45	130	2	1,25
25	35	90	220	4	2,40
50	55	90	220	8	4,50
100	100	90	220	16	8,50

Die Klemmenspannung dieser Elemente beträgt 2 Volt; sie werden aber auch für die doppelte Spannung zu 4 Volt ausgeführt; die Länge dieser Elemente beträgt dann das Doppelte und das Gewicht ist etwas geringer als das doppelte der 2 Volt-Elemente. —n.

Neue Untersuchungen über den Edison-Akkumulator. Hospitalier. (L'Industrie électrique 1904. 2. 76.)

In Serien von 21 Ladungen und Entladungen, die Verfasser ausführte, wurden solche Beanspruchungen gestellt, dass sie über die Zumutungen, die man an einen Bleiakkumulator stellen kann, hinausgingen. Der Edison-Akkumulator ertrug sie hingegen gut. Die Kapazität der Edisonbatterie ist doppelt so gross, als die der besten bekannten Bleizelle, nämlich einer Fulmenzelle, die im Jahre 1899 von seiten des französischen Automobilklubs bei Akkumulatorversuchen für Elektromobile geprüft wurde. Als Nachteile werden angeführt der hohe Preis und die geringe nutzbare Potentialdifferenz von nur ungefähr 1,1 Volt, gegenüber einer solchen beim Bleiakkumulator von 1,9 Volt. Der Nutzeffekt des Edison-Akkumulators betrug bei einer Ladungsstromstärke von 60 Ampère und bei wechselnder Entladestromstärke 50 % gegenüber 70 bis 75 % beim Bleiakkumulator. Verfasser

zieht hieraus den Schluss, dass die Ueberlegenheit des Bleiakkumulators nur eine scheinbare sei, die Ladung und Entladung unter gleichen Verhältnissen vorzunehmen wären. Abgesehen davon, dass niemand wohl den Verfasser gehindert hätte, dies zu tun, können wir uns dieser Ansicht nicht anschliessen, da sie den Hauptpunkt für die Ueberlegenheit nicht trifft, der sich an einer anderen Stelle dahin ausgesprochen vorfindet, dass infolge der geringen nutzbaren Potentialdifferenz des Edison-Akkumulators eine grössere Anzahl von Zellen und Verbindungen erforderlich sind — also mit anderen Worten: Man kommt, um dieselbe Spannung zu erzeugen, stets wieder auf denselben Raum und dasselbe Gewicht — eine Bestätigung dessen, was wir schon beim ersten Erscheinen des Edison-Akkumulators ausgesprochen haben. N.

Versuche zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs von Lepel. (Jahresversammlung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft n. Elektrot. Anz. 1904. 16. 206.)

In Ergänzung unserer bereits über dieses Thema gebrachten Ausführungen (s. die Zeitschrift Jahrg. X. S. 110 u. 156) entnehmen wir obiger Quelle über die Ausführungen des Vortragenden noch folgendes: Das Mittel zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs ist durch den elektrischen Flammenbogen gegeben. Es ist bekannt, dass sich bei jeder Bogenlampe chemische Verbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff vollziehen. Es entsteht erst Stickoxyd, ein farbloses, höchst unbeständiges Gas, das sich dann durch Sauerstoffaufnahme in das braune Stickstoffdioxyd verwandelt. Wahrscheinlich ist diese Verwandlung sogar ziemlich beträchtlich, allein die glühenden Kohlenteilchen und wohl auch das Kohlenoxyd wirken stark reduzierend. Um letzterer Wirkung zuvorzukommen, hat man den Flammenbogen durch Abkühlung der Elektrodenkohlen oder Imprägnierung mit leichtflüchtigen Erdsalzen zu verlängern versucht und damit erreicht, dass man aus der Mitte des Flammenbogens, wo die Reduktionswirkung nur minimal ist, stickoxydhaltige Gase absaugen konnte, wenn auch nur in minimaler Ausbeute. Viel bessere Ergebnisse sind dagegen erzielt worden, wenn man auf mehrere tausend Volt hochgespannte Strome nicht zwischen Kohlenspitzen, sondern zwischen Platin- und andere Elektroden übergehen liess. In diesem Falle sind bereits 2,5 bis 6 % des benutzten Luftvolumens in Form von Stickoxyden gewonnen worden, allerdings wenig gegen die theoretisch mögliche Ausbeute von 43 % an Nitrooxyd. Neuerdings will man nun gefunden haben, dass es so grosser elektrischer Energie gar nicht bedarf, um chemische Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff herbeizuführen; dass man also Kraftvergeudung getrieben hat, und man glaubt, bei billigem elektrischen Strom — wie am Niagara — auf diese Weise künstliche Salpetersäure im Verhältnis von 24 : 39 billiger als aus Salpeter herstellen zu können. Hieraus folgt, dass ein durch Neutralisation der entstandenen Säure mittels Alkali hergestellter künstlicher Salpeter entsprechend billig sein muss. Allerdings erhält man kein reines Nitrat, sondern ein Gemenge von salpeter- und salpetrigsaurem Salz, und es muss erst erprobt werden, ob auf die Pflanze das Salz ebenso einwirkt wie reiner Salpeter. Die bisherigen Ergebnisse solcher Vegetationsversuche lassen keinen Unterschied erkennen.

—n.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit filterpressenartig zusammengefügten und von einander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. — Adolf Wünsche in Charlottenburg. — D. R. P. No. 139661.

Die eigentlichen Elektrodenplatten reichen nicht bis zum oberen Rande der Elektrodenfassung, so dass beim Zusammenfügen aller Platten über der Gesamtheit der Elektrodenräume, und von diesen durch einen aus nichtleitenden wagerechten Stegen zusammengesetzten Boden getrennt, ein freier Raum sich befindet. Derselbe ist durch eine aus einzelnen von dem nicht leitenden Boden zum oberen Rande der Elektrodenfassung reichenden nichtleitenden senkrechten Stegen gebildete Längswand in zwei von einander vollkommen abgeschlossene Teile getrennt. Der eine von diesen steht durch Kanäle im Boden und in senkrechten, nach unten bis zur unteren Elektrodenfassung reichenden nichtleitenden Sprossen nur mit den Anodenräumen, der andere nur mit den Kathodenräumen in Verbindung. Jeder dieser beiden oberen Räume ist durch nichtleitende Querwände, welche sich über jeder Elektrodenplatte parallel mit dieser erheben und nur etwa bis zur halben Höhe des freien Raumes reichen, in eine Anzahl sogenannter Schäumkammern zerlegt. Die elektrolytische Flüssigkeit reicht in diese Schäumkammern hinein, aber nicht bis zum oberen Rande der Querwand, so dass nur ein gemeinsamer Gasraum über jeder der beiden Schäumkammersysteme vorhanden ist. Die elektrolytische Flüssigkeit fliesst bei ihrem Lauf durch den Apparat in zwei getrennten Strömen (Anodenstrom und Kathodenstrom), immer nach einander, durch je einen Elektrodenraum, von diesem nach oben durch etwas schräge Kanäle in den wagerechten nichtleitenden Bodenteilen zu einer Schäumkammer und aus dieser nach unten durch senkrechte Kanäle in den nicht leitenden Sprossen zu dem nächsten gleichnamigen Elektrodenraum u. s. w. f.

Jede der unteren nicht leitenden Elektrodenfassungen ist von zwei Oeffnungen durchbrochen, welche nach dem Aneinanderfügen der Platten zwei den ganzen Apparat durchziehende und nach aussen durch die Endplatten sich öffnende Kanäle bilden. Der eine dieser Kanäle steht durch in jeder Platte verlaufende Abzweigungen nur mit den Anodenräumen, der andere nur mit den Kathodenräumen in einer Verbindung, die nur während des Füllens und Entleerens des Apparates durch Anheben von Ventilstäben von aussen her offen ist. Während des Betriebes sind die Ventilstäbe

heruntergelassen, so dass die Flüssigkeit den oben bezeichneten Weg durch die Schäumkammern nehmen muss.

Mit einer Antimon-Zink-Legierung betriebene Thermosäule. — Albrecht Heil in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 139631.

Der Antimonzinklegierung wird ein geringer Zusatz von Eisen bezw. Kobalt gegeben.

Elektrode aus Zink. — Dr. Carl Düsing in Aachen. — D. R. P. No. 139731.

Chemisch reines Zink löst sich bekanntlich in angreifenden Chemikalien weniger rasch als gewöhnliches Zink, ist aber zu teuer, um praktisch als Elektrode benutzt werden zu können. Nun hat sich gezeigt, dass auch das Hartzink, eine Legierung von Zink mit 3 bis 15 Prozent Eisen, eine grosse Widerstandsfähigkeit hat. Dasselbe entsteht bei dem Zusammentreffen von Eisen mit flüssigem Zink, wobei es sich als selbständige Masse unter dem Zink absondert und eine wie eine chemische Verbindung bis in die kleinsten Teile homogene Masse bildet. Eine derartige Legierung wird daher zweckmässig an Stelle des gewöhnlichen Zinks als Lösungselektrode benutzt.

Elektrisches Schmelzverfahren. — La Société électro-métallurgique française in Froges, Isère. — D. R. P. No. 139904.

Der Schmelzprozess wird in einem mit nicht leitendem, auch nicht verunreinigend wirkendem Stoffe ausgekleideten elektrischen Ofen mit in den Schmelzraum von oben hineinragenden, zur Stromzuleitung und Stromableitung dienenden, einzeln regelbaren Kohleelektroden in der Weise durchgeführt, dass zwecks Vermeidung einer Karburierung der Metalle durch die Elektrodenkohle die unteren Enden der Elektroden von dem Metall durch eine Schlackenschicht getrennt sind und der elektrische Strom von der Zuleitungselektrode aus durch eine Schlackenschicht in das Schmelzgut eintritt, dieses auf einer grösseren Strecke durchfliesst und wieder durch die Schlackenschicht in die Ableitungselektrode zurücktritt.

ALLGEMEINES.

Bei Beratung des Kapitels „Patentamt" im Reichstage regte Abgeordneter Eickhoff an, in die Entscheidungsbehörden für Patentstreitigkeiten Männer der Praxis hineinzuberufen; die Notwendigkeit habe sich bei grossen Patentprozessen, wie z. B. beim Prozess Krupp-Ehrhardt, herausgestellt. Weiter wünschte er eine Aenderung der Grundsätze des Geschäftsganges im Patentamte; mit dem neuen Herrn sei ein neuer Geist in das Amt eingezogen, jetzt würden die Klagen wohl verstummen. Zu wünschen wäre eine stärkere Heranziehung der Vertretung der Kaufleute und Fabrikanten, der der Handelskammern, Gewerbe- und Fabrikantenvereine zu Gutachten und die Zuziehung der Interessenten nach Möglichkeit und Bedürfnis zu mündlichen Verhandlungen. Dabei werde das Patentamt selbst am besten fahren. Der Antrag, das Kapitel an die Budgetkommission zu verweisen, wird angenommen.

Patentinhaber und verbessernde Erfindungen. Zu dieser Frage hat das Reichsgericht kürzlich eine Entscheidung dahin getroffen, dass ein Patentinhaber unter Umständen gezwungen werden kann, die Ausführung einer sein eigenes Patent verbessernden Erfindung gegen eine vom Gericht festgesetzte „angemessene" Lizenzgebühr zu gestatten. Das Reichsgericht ging dabei davon aus, dass durch die von dem älteren Hauptpatent abhängige, aber dieses verbessernde Erfindung in einer weitverbreiteten Industrie grosse Vorteile zu erzielen und auch das Leben und die Gesundheit der die Apparate bedienenden Arbeiter in weit vollkommener Weise zu schützen wären als bei den Apparaten der älteren patentierten Ausführung, so dass durch die Nichtausführung dieser Erfindung ein öffentliches Interesse berührt werde. Diese Entscheidung des Reichsgerichts hat den scheinbar ungangbaren Weg geöffnet, die Ausführung von verbessernden Erfindungen auch gegen den Willen des Hauptpatentinhabers zu erzwingen, wenn ganze Industriezweige und Erwerbsgruppen ein Interesse an ihrer Ausführung haben.

Gegen den Entwurf eines Gesetzes betr. die Kosten der Prüfung und Ueberwachung von elektrischen Anlagen, Dampffässern, Aufzügen und anderen „gefährlichen" Einrichtungen, der zur Zeit einer Kommission von vierzehn Mitgliedern des preussischen Abgeordnetenhauses überwiesen worden ist, werden schwerwiegende Bedenken aus den Kreisen der Elektrizitätsindustrie erhoben. Man hält den Entwurf, soweit er elektrische Anlagen betrifft, zum mindesten für übereilt. Dass elektrische Anlagen im Gesetzentwurf ausdrücklich als »gefährliche Anlagen« bezeichnet werden, zeugt von wenig Sympathie und Zutrauen zur Elektrotechnik und ihrer Industrie. Jeder Gegenstand, selbst das kleinste Objekt, kann gefährlich werden, wenn unglücklicher Zufall es will. Die Elektrotechnik betrachtet es als ihre erste und vornehmste Aufgabe, ihre Anlagen so sicher wie möglich herzustellen und unglücklichen Zufällen vorzubeugen. In einem Leitartikel des »E. T.« vom 16. Februar wird daher mit Recht die Art und Weise, wie in dem Gesetzentwurf und seiner Begründung elektrische Anlagen behandelt werden, einer scharfen Kritik unterzogen. Unbillig ist es auch, wenn die Begründung des Entwurfes die angebliche Gefährlichkeit elektrischer Anlagen mit Ausdrücken schildert, die geeignet sind, uns das Gruseln zu lehren. Es liegt eine Statistik vor, die zum Beispiel beweist, dass im Januar 1904 durch das gewöhnliche Leuchtgas sechsmal soviel Menschen getötet und beschädigt worden sind wie durch die Elektrizität. Auch ist es eine starke Uebertreibung, wenn fast bei den meisten Bränden in grösseren Lokalen die Schuld einfach auf »Kurzschluss« geschoben wird. Auf Grund so unkontrollierbarer Behauptungen, wie der Brandstiftungen durch Kurzschlüsse, dürfen doch Gesetzentwürfe für grosse Industriezweige nicht gemacht werden.

Unbrauchbar ist der Entwurf ferner deshalb, weil er, wie die »Elektrot. Rdsch.« sehr richtig bemerkt, die elektrotechnische Industrie dem diskreditionären Befinden der lokalen Polizeibehörden ausliefert. Es wird also in Berlin so, in Charlottenburg wieder anders verfügt werden. Da der Entwurf nur auf Preussen beschränkt bleiben soll, werden die anderen Bundesstaaten schon aus Partikularismus wieder anders als die »Preussen« verordnen. Dergleichen sollte überhaupt nur durch Reichsgesetz behandelt werden. Die grossen Elektrizitätsgesellschaften, die ihren Wirkungskreis ja über das ganze Reich erstrecken, werden sich anderenfalls eigene Schränke für Polizeiverordnungen anschaffen und ihrem Personal durch besondere Dezernenten Instruktionsstunden über lokale Polizeiverordnungen erteilen lassen müssen. Das hat aber gerade noch gefehlt, dass unsere Elektrizitätsindustrie unter polizeiliche Vormundschaft gestellt würde. Die deutsche Elektrizitätsindustrie befindet sich, nachdem sie eben aus einer schweren Krisis herausgekommen ist, in einem Anlaufe zu einem neuen Aufschwunge. Und gerade in diesem Moment kommt die Regierung, um sie der Polizei zu unterstellen. Die deutsche Elektrizitätsindustrie ist in der Freiheit gross geworden. Man verschone sie mit neuen preussischen Gesetzen!

Die Begründung des oben erwähnten Gesetzentwurfes entbehrt nicht ihrer interessanten Seiten, und sie sei daher nachstehend so wiedergegeben, wie sie dem Abgeordnetenhause zuging:

7. Elektrische Anlagen.

Während die unter Ziffer 1 bis 6 besprochenen Prüfungen gefährlicher Einrichtungen nicht erst neu eingeführt werden sollen, sondern durch Polizeiverordnungen bereits vorgeschrieben sind, soll mit der Aufnahme der elektrischen Anlagen in den § 1 des Gesetzentwurfs eine wichtige Neuerung auf dem Gebiete der staatlichen Fürsorge vorbereitet werden.

Die mit elektrischen Anlagen verbundenen Gefahren bestehen im einzelnen in der Möglichkeit von Unfällen infolge der Berührung menschlicher Körper mit den elektrischen Apparaten und Leitungen, in der Feuersgefahr, in der möglichen Störung des öffentlichen Telegraphen- und Telephonbetriebes durch die für andere Zwecke bestimmten elektrischen Leitungen und in den Folgen des durch irgend einen Zufall herbeigeführten Zerreissens dicker, stark gespannter, über Häuser und Strassen fortgeführter Drähte« (Drucksache No. 14 des Bundesrats der Session 1891 S. 7).

Zur Sicherung gegen diese Gefahren sind zwar von dem Verbande Deutscher Privatfeuerversicherungs-Gesellschaften Vorsichts-Bedingungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen aufgestellt; ebenso sind die vom Verbande Deutscher Elektrotechniker ausgearbeiteten Sicherheitsvorschriften für elektrische Starkstromanlagen mit Spannungen von 250 Volt, für elektrische Starkstromanlagen über 1000 Volt und für Mittelspannungsanlagen von 250 bis 1000 Volt den Behörden als technische Richtschnur bei Handhabung staatlicher Aufsichtsrechte bekannt gegeben; jedoch hat sich dies als unzureichend erwiesen.

Die Untersuchung zahlreicher Brandunfälle, die zum Teil mit beklagenswerten Verlusten an Menschenleben verbunden gewesen sind, namentlich in Warenhäusern, Theatern und anderen Räumlichkeiten, in denen Menschenansammlungen stattfinden, hat mehrfach als deren Ursache Kurzschlüsse und mangelhafte Beschaffenheit der elektrischen Einrichtung ergeben. Die Unfälle durch Starkstromleitungen bilden eine fast ständige Rubrik in den Tageszeitungen, und ebenso fordert die Verwendung elektrischen Stroms in den Fabrikbetrieben und Bergwerken jährlich zahlreiche Opfer. Aus Anlass dieser Unfälle sind die Provinzialbehörden durch Erlass vom 20. März 1900 zum Bericht darüber aufgefordert worden, ob sich etwa ein Bedürfnis zur regelmässigen und allgemeinen Prüfung der elektrischen Anlagen bemerkbar gemacht habe. Nach dem Ergebnis dieser Umfrage wird die Einführung einer Revisionspflicht fast allgemein als erwünscht bezeichnet, überall da aber, wo die Verwendung hochgespannter Ströme bereits weitergehende Fortschritte gemacht hat und zu diesem Zwecke Freileitungen hochgespannter Ströme in verkehrsreichen Gegenden haben gezogen werden müssen, wird sie sogar als dringend notwendig gefordert, so insbesondere von den Regierungs-Präsidenten in Potsdam, Stettin, Erfurt, Cöln, Wiesbaden und dem Polizei-Präsidenten in Berlin. Ebenso stimmen die Oberbergämter darin überein, dass beim Bergwerksbetriebe eine regelmässige Untersuchung der elektrischen Anlagen durch Sachverständige im Interesse der Sicherheit geboten sei.

Auch in Fachkreisen hat sich allmählich ein Umschwung in der Beurteilung der Gefährlichkeit elektrischer Anlagen vollzogen.

Während man früher annahm, dass Gleichstrom bis zu 500 Volt und Wechselstrom bis zu 300 Volt verhältnismässig ungefährlich seien, namentlich die Berührung blanker oder nicht isolierter Leitungen mit diesen Spannungen keine Lebensgefahr herbeiführe, haben eine Reihe tödlicher Unfälle, besonders in Zuckerfabriken und Bergwerken, zu der Ueberzeugung geführt, dass wesentlich geringere Stromspannungen bei Drehstrom sogar unter 80 Volt, bei ungünstigen Vorbedingungen zu tödlichen Unfällen Anlass geben können.

Namentlich sind solche zu besorgen, wenn der Isolationswiderstand der mit dem Strom in Berührung gebrachten Personen durch feuchte Luft und feuchten Fussboden geringer als der normale geworden ist.

Diese Erfahrungen haben den Verband Deutscher Elektrotechniker zu eingehenden Erörterungen über die Möglichkeit der Abwendung dieser Gefahren geführt. Während zweifellos durch verschärfte Vorschriften bei der Einrichtung elektrischer Anlagen manche Unfälle vermieden werden können, hat sich der Verein doch nicht der Ueberzeugung verschliessen können, dass diese Massnahmen nicht in allen Fällen ausreichen. Auch er hält, nachdem die Elektrotechnik durch 20 Jahre ruhiger, von behördlichen Massnahmen nicht eingeengten Entwickelung zu einer gewissen abschliessenden Erkenntnis gebracht worden ist, nunmehr eine dauernde Ueberwachung der Starkstromanlagen für erforderlich (Beschlüsse der Kieler Versammlung vom 11. Juni 1900). Er hat demgemäss seine Vorschriften für Hochspannungsanlagen dahin erweitert, dass zur dauernden Erhaltung des vorschriftsmässigen Zustandes der Gestänge, Leitungen, Sicherheitsvorrichtungen und Endungen mindestens jährlich einmal eine eingehende Revision aller Teile und vierteljährlich mindestens eine Begehung der Freileitungen stattfinden müsse, und hat den Behörden angeregt, die Ueberwachung der elektrischen Anlagen in ähnlicher Weise wie bei Dampfkesseln wegen der allgemein damit verbundenen Gefahren, den Besitzern zur Pflicht zu machen.

Diesen von sachkundigster Seite ausgehenden Anregungen gegenüber und angesichts der sich stetig mehrenden Betriebsunfälle und Tötungen durch den elektrischen Strom glaubt die Staatsregierung, die Bedenken, die sie bisher gegen die Einführung der Ueberwachung elektrischer Anlagen hegte, fallen lassen und dafür sorgen zu müssen, dass die Kosten der Ueberwachung durch die Beteiligten aufgebracht werden, wie dies auch bei der Dampfkesselüberwachung der Fall ist.

Auf Grund vorstehender Ausführungen wird das Bedürfnis anzuerkennen sein, die behördliche Prüfung gefährlicher Einrichtungen in dem durch vorliegenden Gesetzentwurf vorgesehenen Umfang auszuüben.

Der Entwurf schliesst sich in seiner Fassung ziemlich eng an diejenige des Gesetzes vom 3. Mai 1872, den Betrieb der Dampfkessel betreffend, an, welches in seinen Grundzügen dem Ueberwachungszwang und der Aufbringung der Kosten durch die Interessenten selbst, durchaus dem entspricht, was für die dem vorliegenden Gesetzentwurf einzufügenden gefährlichen Einrichtungen erreicht werden soll.

Im einzelnen wird zu dem vorliegenden Gesetzentwurf noch folgendes bemerkt:

Zu § 1. Den wechselnden Betriebsverhältnissen der Industrie entspricht es, wenn im § 1 durch eine Art Generalklausel die Möglichkeit gegeben wird, das Gesetz auf andere, vielleicht jetzt wohl nicht als gefährlich erkannte Einrichtungen auszudehnen, sofern sich ergiebt, dass sie mit ähnlicher Gefahr verbunden sind, wie die im § 1 namentlich aufgezählten Betriebseinrichtungen. Da zu dieser Ausdehnung des § 1 eine polizeiliche Vorschrift erforderlich ist, deren Rechtsgültigkeit auf dem Klagewege bestritten werden kann, so können namentlich im Hinblick auf die im Eingang besprochene Rechtsprechung des Oberverwaltungsgerichts, die den Anlass zu der hier vorgeschlagenen gesetzlichen Regelung gegeben hat, Besorgnisse wegen zu weitgehender Inanspruchnahme der geforderten Vollmacht kaum begründet erscheinen.

Die Vorschriften des § 1 sollen sich nur auf diejenigen Untersuchungen beziehen, zu denen die Polizei-

behörden auf Grund ihrer allgemeinen Befugnisse berechtigt sind, nicht aber auf die Untersuchung solcher Anlagen, für die durch Spezialgesetze ein von der allgemeinen polizeilichen Ueberwachungsbefugnis verschiedenes, besonderes Aufsichtsrecht begründet ist, wie es z. B. für Einrichtungen gilt, welche bereits nach dem Gesetz über die Eisenbahnunternehmungen vom 3. November 1838 oder nach dem Gesetz über Kleinbahnen und Privatanschlussbahnen vom 28. Juli 1872 der staatlichen Aufsicht unterliegen. Um zum Ausdruck zu bringen, dass an diesem Rechtszustande nichts geändert werden soll, ist die nach § 1 des Gesetzentwurfs einzuführende Ueberwachung durch die Einschränkung gekennzeichnet worden: »soweit sie durch polizeiliche Vorschrift angeordnet sind«.

Zu § 2. In Uebereinstimmung mit der Aeusserung des Oberverwaltungsgerichts geht der Gesetzentwurf von der Annahme aus, dass die Kosten der Prüfungen, die im § 1 des Gesetzentwurfs nach dem Vorgang des Dampfkesselgesetzes den Besitzern zur Last gelegt werden sollen, an sich Kosten der örtlichen Polizeiverwaltungen sind. Daraus ergiebt sich die Berechtigung der Vorschrift, nach welcher die Untersuchungskosten im Verwaltungszwangsverfahren von den Verpflichteten beigetrieben werden können.

Zu § 3. Durch die Bestimmungen des § 1, wonach der Besitzer nur die Kosten der Untersuchung zu tragen hat, soll verhindert werden, dass im einzelnen Falle höhere Gebühren erhoben werden, als einer billigen Berechnung der Reisekosten einschliesslich der Entschädigung für den Transport der Hilfsmittel zur Untersuchung und des Zeitaufwandes der Sachverständigen entspricht. Hieraus darf aber nicht die Berechtigung hergeleitet werden, dass dem einzelnen Verpflichteten der Nachweis zu erbringen ist, dass die ihm berechneten Kosten genau den Aufwendungen entsprechen.

Es würden durch die Berechnung der Kosten von Fall zu Fall unberechtigte Unregelmässigkeiten in der Belastung der einzelnen Gebührenpflichtigen entstehen. Der einzelne darf nicht darunter leider, dass die Kosten je nach der Entfernung seines Betriebes vom Wohnsitz des Sachverständigen verschieden ausfallen. Es wird daher auch zur Vereinfachung des Liquidationswesens erforderlich werden, für grössere Gebiete, für einzelne Arten der Prüfungen, vielleicht auch für den Umfang der ganzen Monarchie, einheitliche Tarife aufzustellen, nach denen die Kosten berechnet werden.

Ein solches Vorgehen wird auch deswegen kaum zu vermeiden sein, weil für einzelne Arten der Prüfung, namentlich die elektrische Ueberwachung, der einheitlichen Durchführung halber geeignete Organisationen, vielleicht ähnlich den Dampfkesselvereinen, gebildet werden müssen. Diesen muss durch einen einheitlichen Tarif die Möglichkeit gegeben werden, ihren Etat auf feste Grundlagen zu stellen. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, sofern einheitliche Tarife zur Erhebung der Kosten erforderlich werden, dass ihre Aufstellung von der Zentralinstanz aus erfolgt. Andernfalls ist auch zu besorgen, dass wegen der Unterschiede in der Festsetzung der Kosten durch die örtlichen Polizeiverwaltungen ungleichmässige Anforderungen an die Vorbildung und Sachkende der zu bestellenden Sachverständigen gestellt werden und darunter die Untersuchungen leiden.

Schon gegenwärtig haben sich Uebelstände dieser Art bemerkbar gemacht, abgesehen davon, dass die Tarife stellenweise so niedrig bemessen sind, dass sich kein Sachverständiger bereit gefunden hat, dafür die Prüfungen zu übernehmen. Bedenken können um so weniger bestehen, als das gleiche Verfahren im Dampfkesselgesetz vorgesehen ist und noch nicht zu Beschwerden Anlass gegeben hat.

Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik in München. Nachdem die Organisation des Museums, die Genehmigung der Satzungen, die Bildung des Vorstandsrates und des Ausschusses beendet ist, soll nunmehr an die Vorbereitungen zur Sammlung von Museumsobjekten geschritten werden. Dem Zweck des Museums entsprechend, soll durch die Museumsobjekte die historische Entwicklung der naturwissenschaftlichen Forschung, der Technik und der Industrie in ihrer Wechselwirkung dargestellt, und ihre wichtigsten Stufen sollen insbesondere durch hervorragende und typische Meisterwerke veranschaulicht werden. Die verschiedenen Zweige der Naturwissenschaft, der Technik und der Industrie, deren Entwicklung in vorbezeichneter Weise dargestellt werden soll, sind vorbehaltlich der endgültigen Genehmigung durch den Vorstandsrat nachfolgend zusammengestellt:

1. Mathematik, 2. Messwesen, 3. Geodäsie und Kartographie, 4. Astronomie, 5. Physik, 6. Technische Mechanik, Elastizität und Festigkeit, 7. Kinematik und Maschinenelemente, 8. Hebezeuge und Hebewerke, 9. Hydraulische Anlagen und Pumpen, 10a. Windmotoren, 10b. Wasserkraftmotoren, 11. Wärmekraftmaschinen, 12. Druckluftanlagen, 13. Heizung und Lüftung, 14. Kälte-Industrie, 15. Elektrizitätserzeugung, -Leitung, -Umformung und Elektromotoren, 16. Signalwesen, 17. Telegraphie und Telephonie, 18. Technische Akustik, 19. Technische Optik, 20. Beleuchtungswesen, 21. Landtransportmittel, 22. Schiffbau, 23. Luftschiffahrt, 24. Chemie, 25. Elektrochemie, 26. Mineralogie und Geologie, 27. Berg-, Hütten- und Salinenwesen, 28. Metallurgie, 29. Mechanische Technologie, 30. Chemische Technologie, 31. Reproduktionstechnik, 32. Baumaterialien, 33. Strassen- und Eisenbahnbau, 34. Brückenbau, 35. Wasserbau und Wasserversorgung, 36. Landwirtschaft, 37. Militärwesen, 38. Theaterwesen, 39. Medizinische Apparate, 40. Hygiene.

Für die Elektrotechnik und Elektrochemie kommen die Gruppen 5, 13, 15, 16, 17, 20, 21, 25, 27, 36, 38 und 39 in Frage.

Um die Entwicklung dieser Gruppen in übersichtlicher und allgemein verständlicher Weise darzustellen, sollen in dem Museum nachstehende Arten von Sammlungsgegenständen Aufnahme finden:

1. Als wertvollste Objekte der Sammlungen: historische Original-Instrumente, Apparate, Maschinen, Präparate usw., welche neue Stufen in der naturwissenschaftlichen Forschung, in der Technik oder in der Industrie darstellen oder kennzeichnen.

2. Insoweit diejenigen Instrumente, Apparate und Maschinen nicht in Originalen erhältlich sein werden, welche zur vollständigen Darstellung der historischen Entwicklung erforderlich sind, erscheinen entweder naturgetreue Nachbildungen oder Modelle derselben erwünscht.

3. Da fertige Apparate, Maschinen usw. ihren Zweck und ihre Wirkungsweise oft nicht deutlich genug erkennen lassen, sollen neben diesen historischen Museumsobjekten auch Erklärungsmodelle mit Aufdeckung der innern Teile (Durchschnitte u. dgl.) und mit Bewegungs- bezw. Betriebseinrichtungen Aufnahme finden. Ebenso werden neben fertigen Werken des Ingenieurwesens auch Darstellungen der in Konstruktion bezw. im Bau begriffenen Werke von Wert sein.

4. Ausser den Instrumenten, Apparaten und Maschinen, die in wirklicher Ausführung oder im Modell zur Aufstellung kommen, sollen auch Zeichnungen und Darstellungen gesammelt werden, die mit der Entwicklung der naturwissenschaftlichen Forschung, der Technik und der Industrie in Beziehung stehen. In erster Linie wären auch hierfür Originale von historischer Bedeutung erwünscht; soweit solche jedoch nicht zu beschaffen, sind oder soweit zu leichtem Verständnis neue Zeichnungen und Darstellungen wünschenswert sind, könnten auch diese Aufnahme finden.

5. Einen wichtigen Teil des Museums soll eine Bibliothek bilden, in der als besonders wertvolle

Objekte bedeutungsvolle Urkunden und historische Aufzeichnungen naturwissenschaftlichen und technischen Inhalts Aufnahme finden sollen. Ausserdem soll die Bibliothek alle jene Zeitschriften, Bücher und Publikationen enthalten, die für die Entwicklung der naturwissenschaftlichen Forschung, der Technik und der Industrie von Bedeutung sind. Die Museumsobjekte wären nicht ausschliesslich auf solche von deutscher Herkunft zu beschränken, denn wenn auch dem Charakter des Museums als einer deutschen Nationalanstalt entsprechend, in erster Linie die Entwicklung der Naturwissenschaft und Technik in Deutschland veranschaulicht werden soll, so werden doch zu einer vollständigen Darstellung der Entwicklungsstufen für verschiedene Gebiete auch die in anderen Ländern gemachten Fortschritte zu zeigen sein; auch werden vielfach Vorrichtungen und Werkzeuge alter Kulturvölker als Ausgangspunkte für die weitere Entwicklung in Betracht kommen.

Sobald die Vorarbeiten betreffend die Dimensionierung und Adaptierung der verfügbaren Räume, die Austeilung der verfügbaren Geldmittel, die Beschaffung von Betriebskraft u. dgl. beendet und die erbetenen Vorschläge eingegangen sein werden, sollen aus den Mitgliedern des Vorstandsrates und des Ausschusses für die einzelnen Gruppen Spezialkommissionen gebildet werden, welche das eingelaufene Material sichten und für die Ausgestaltung der verschiedenen Abteilungen des Museums die nötigen Vorarbeiten erledigen.

Es ist wohl anzunehmen, dass die Förderung des Museums die weitestgehende Unterstützung auch seitens der elektrotechnischen Industrie finden wird. Die Anmeldung von Mitgliedern nimmt der Vorstand entgegen, welchem die Herren Dr.-Ing. Oskar von Miller, Dr. von Dyck und Dr.-Ing. von Linde angehören.

Wie mitgeteilt wird, wurde dem Museum bereits u. a. durch das Kgl. Bayer. Finanzministerium die berühmte Reichenbach'sche Wassersäulenmaschine überlassen. Es ist dies die gleichartige Schwestermaschine der, mit ihr zur selben Zeit aufgestellten Illsanger Pumpe, welche dazu diente, die im Salzbergwerke Berchtesgaden gewonnene Sole 356 m hoch zu heben und nach Rosenheim fortzuleiten. Sie ist infolge ihrer genialen Konstruktion ein Meisterwerk der bayerischen Ingenieurkunst, das nahezu 100 Jahre ununterbrochen im Betriebe gestanden und damit eine Gediegenheit der Ausführung bewiesen hat, wie sie nicht allein für die Maschinen des vorigen Jahrhunderts einzig dasteht, sondern wie sie selbst von vollendetsten Erzeugnissen der Jetztzeit kaum zu erwarten ist.

Die Maschine ist nicht nur in zahlreichen wissenschaftlichen Werken abgebildet, sondern auch im Conservatoire des Arts et Métiers in Paris durch eine Nachbildung verewigt, und mit Recht sagt der Verfasser des dem Andenken Reichenbachs gewidmeten Aufsatzes im Regierungsblatt: Sie ist das getreue Bild des bescheidenen deutschen Mannes, der Grosses geräuschlos vollbringt.

Die Ueberlassung dieser Maschine ist daher nicht nur vom rein technischen und wissenschaftlichen Standpunkt in hohem Masse begrüssenswert, sondern sie ist noch um so erfreulicher, als hiermit so recht der eigentliche Zweck des Museums, berühmte Meisterwerke deutscher Technik und ihre Schöpfer dauernddem Gedächtnis der Nachwelt zu bewahren, zur Verwirklichung gelangt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Ahrens, Prof. Dr. Felix B., Handbuch der Elektrochemie. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. Mit 293 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1903. Preis geh. M. 15,—.

Das vorliegende Werk zeichnet sich vor anderen Werken ähnlichen Titels in erster Linie dadurch aus, dass es eines der wenigen in letzter Zeit erschienenen Kompendien der Elektrochemie ist, die wirklich den praktischen Verhältnissen Rechnung tragen und die daher in erster Linie berufen sein dürften, die durch allzu viel Theorie und Hypothese etwas verloren gegangene Fühlung der wissenschaftlichen Elektrochemie mit der Praxis wieder herzustellen. In dem 672 Seiten starken Buche nimmt die Theorie nur 28 Seiten ein, und das ist ein schwerwiegender Vorzug! Alles andere ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben, und hierin liegt der zweite, nicht minder schwerwiegende Vorteil. Einen dritten erblicken wir darin, dass die Litteratur in unparteiischer Weise zusammengestellt und angezogen ist, und dass die angeführten Arbeiten nicht nur von einzelnen, momentan gerade sehr im Vordergrunde stehenden Autoren herrühren und aus deren Leiborganen entnommen sind. Auch in dieser Hinsicht ist speziell in letzter Zeit auf elektrochemischem Gebiete viel und oft in geradezu unglaublicher Weise gesündigt worden, und manches Werk hat durch derartige Tendenspolitik und durch Personenkultus allen und jeden Wert verloren. Es ist dem Verfasser zu danken, dass er diese Bahnen nicht betreten und sich im Gegensatz zu anderen Autoren auf einen rein objektiven Standpunkt gestellt hat. Wenn wir noch hinzufügen, dass das Werk bis in die Neuzeit fortgeführt ist, soweit dies bei einem solchen Werk überhaupt möglich ist, und dass es nicht nur den elektrochemischen, sondern in erster Linie auch den nicht minder wichtigen elektrotechnischen Verhältnissen Rechnung trägt, so glauben wir es hinreichend charakterisiert zu haben. Auf einzelne Details einzugehen, verbietet die Fülle des Materials, und ench die übliche Jagd auf einzelne Druckfehler, womit manche Bücherrezensenten ein testimonium diligentiae erbringen zu müssen glauben, möge man uns erlassen. Selbst wenn sich der eine oder andere Druckfehler noch vorfinden sollte, so ist das Buch trotzdem seiner ganzen Tendenz und der Art und Weise seiner Bearbeitung nach doch ein gutes Buch, dessen Erscheinen auf dem Büchermarkt mit aufrichtiger Freude zu begrüssen ist.

GESCHÄFTLICHES.

Akkumulatoren-Werke System Schmidt-Predari, Neuberg & Schmidt-Predari, Leipzig. Gesellschafter des neuen Unternehmens sind die Herren Ingenieure Ernst Albert Neuberg in Leipzig und Albert Schmidt-Predari in Trebsen a. d. Mulde.

Fonos, G. m. b. H., Berlin. Zwecks Vertrieb von elektrischen Schwachstrom-Apparaten und zugehörigen Bestandteilen hat sich hier mit einem Grundkapital von 20000 M. die Firma Fonos, G. m. b. H., gebildet. Geschäftsführer ist Herr Albert Friedländer in Berlin.

Elektrizitäts-Gesellschaft Haas & Stahl, Aue. Durch einstweilige Verfügung ist dem Ingenieur Herrn Maximilian Carl Haas, Aue, die Befugnis zur Vertretung der Gesellschaft entzogen worden.

Dr. Cassirer & Co. Kabel- und Gummi-Werke, Charlottenburg. Herr Ingenieur Alfred Cassirer ist als Teilhaber in die Firma eingetreten.

Elektrochemische Werke G. m. b. H., Berlin. Gemäss Beschluss ist das Stammkapital um 1500000 M. auf 5500000 M. erhöht worden.

Für die Redaktion verantwortlich. Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.